THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Bernard PROST

PREMIÈRE THÈSE

Construction d'un modèle mathématique représentant une réaction chimique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"Le Tétrahydrothiophène"

---

soutenues le 8 Avril 1967 devant la Commission d'Examen

MM. PREVOST	*Président*
BRUSSET	*Examinateur*
ARSAC	*Examinateur*

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Bernard PROST

UNIV. LEIDEN BIBL.

PREMIÈRE THÈSE

Construction d'un modèle mathématique représentant une réaction chimique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"Le Tétrahydrothiophène"

---

soutenues le 8 Avril 1967 devant la Commission d'Examen

MM.	PREVOST	*Président*
	BRUSSET	*Examinateur*
	ARSAC	*Examinateur*

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

Janvier 1966

PROFESSEURS

Le Doyen ..... M. ZAMANSKY

PRENANT	T Anatomie & histologie comparée	MORAND	T Physique enseignement
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	SOLEILLET	T Physique CPEM
PREVOST	T Chimie organique	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides
WYART	T Minéralogie & cristallographie	DRACH	T Zoologie
TEISSIER	T Zoologie	QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère
AUGER	T Physique quantique & relativité	GALLIEN	T Embryologie
MONNIER	T Physiologie générale	EICHHORN	T Botanique
PIVETEAU	T Paléontologie	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
ROCARD	T Physique E.N.S.	Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	THELLIER	T Physique du globe
LAFFITTE	T Chimie générale	PONCIN	T Mécanique générale
N ...	T Géométrie supérieure	DUBREIL	T Arithmétique & théorie des nombres
COULOMB	T Physique du globe	QUELET	T Chimie organique
Mlle COUSIN	T Biologie animale SPCN	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
CHRETIEN	T Chimie minérale	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
BOCQUET	T Zoologie	CUVILLIER	T Micropaléontologie
KASTLER	T Physique E.N.S.	JUNG	T Géologie
EPHRUSSI	T Génétique	TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	WIEMANN	T Chimie organique & structurale
LUCAS R.	Recherches physiques		
THOMAS A.	T Biologie cellulaire		

VASSY	T Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T Théorie physique
AMIEL	T Chimie générale
HOCART	T Minérallogie & cristallographie
J.P. MATHIEU	T Physique optique
COUTEAUX	T Cytologie
CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie
FELDMANN	T Biologie végétale marine
JOST	T Physiologie comparée
FORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématiques
SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral
CHOUARD	T Physiologie végétale
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
BRELOT	T Analyse supérieure
NORMANT	T Synthèse organique
BENARD	T Chimie appliquée
DUGUE	T Statistique mathématique
SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée
KIRRMANN	T Théories chimiques
CHADEFAUD	T Botanique
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T Anatomie & histologie comparées
EHRESMANN	T Topologie algébrique
FRANCON	T Physique SPCN
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique
DODEMENT	T Mathématiques MGP
PISOT	T Technique mathématique de la physique
ROCH	T Géologie
SCHATZMANN	T Astrophysique
TERMIER	T Géologie générale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales
LENNUIER	T Physique M.G.P.
ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T Physique théorique
DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.
SOUCHAY	T Chimie générale
AIGRAIN	T Electrotechnique
BRUSSET	T Chimie systématique
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX	T Chimie biologique
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM
PANNETIER	T Chimie générale I
BRUN	T Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation
Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.
BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.
COTTE	T Physique électricité
DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique
LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.

OLMER	T Energétique générale	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	MONOD	T Chimie du métabolisme
BARCHEWITZ	T Chimie physique	DE POSSEL	T Analyse numérique
BROSSEL	T Physique atomique	CHARLOT	T Chimie analytique
BUSER	T Physiologie comparée	CHATELET	T Chimie CPEM
CAMUS	T Physiologie végétale	MATTLER	T Physique SPCN
CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	BOUISSIERES	T Radiochimie
POSSOMPES	T Zoologie	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique physique
PULLMANN	T Chimie quantique	FRANC	T Biologie animale CPEM
TEILLAC	T Physique nucléaire & radio-activité	SCHNELL	T Botanique tropicale
VILLE	T Econométrie	STOLKOWSKI	T Physiologie générale
WILLEMART	T Chimie CPEM	ACHER	T Chimie biologique
FREYMANN	T Recherches physiques	BAUDOIN	T Biologie animale CPEM
ROLLET	T Chimie minérale	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN	BLAMONT	Géophysique ionosphère
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes	BOUREAU	T Botanique
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	CURIE D.	Physique MGP
LUCAS	T Géologie	DURAND DELGA	T Géologie
ALLARD	T Chimie physique	HELLER	T Physiologie végétale
BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales	TORTRAT	T Calcul des probabilités
BRICARD	T Météorologie	CAILLEUX	T Géologie SPCN
Mme ALBE-FESSARS	T Psycho-physiologie	MAGNAN	Physique électricité
M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire
MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	Mlle FOURCROY	Biologie végétale SPCN
		Mme CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique & mécanique céleste
		Mlle VEIL	T Physiologie générale

LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique & expérim.
CABANNES	T	Mécanique générale
CAIRE	T	Géographie physique & géologie dynamique
COMOLET		Mécanique des fluides
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
HOUILLON		Biologie animale CPEM
OLIVIER		Anthropologie
SAMUEL	T	Mathématiques (ENS Jeunes filles)
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES	T	Physique SPCN
AMAT	T	Thermodynamique
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire & radio-activité
BOUGIS		Biologie végétale marine Villefranche s/Mer
RIGAUDY	T	Chimie SPCN
COLLONGUES		Chimie CPEM
DUBERT		Biochimie
NOZIERES		Physique générale
CADIOT		Chimie organique
IVANOFF		Océanographie physique
FRANCOIS		Zoologie
TALBOT		Génie chimique
Mme NOUGAREDE		Botanique
BRUHAT	T	Mathématique MPC
FOURNET		Electricité générale
DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale CPEM
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITRE	T	Chimie organique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER	T	Pétrographie
MOREL F.	T	Physiologie comparée
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE		Electronique E.S.E.
SILBER	T	Chimie CPEM
UEBERSFELD	T	Electronique
	T	Théories physiques
HERVE	T	Mathématiques
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
BALKANSKI		Physique M.P.C.
LE CORRE	T	Electricité
NATAF	T	Physique nucléaire & radio-activité
ECHALIER		Biologie animale CPEM
BARRAUD	T	Physique CPEM
DARS		Géologie structurale & appliquée

CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
SIGWALT	T	Chimie SPCN
BLAQUIERE		Electronique
BARUCH		Physique propédeutique
ARNOUS	T	Physique théorique
SLONIMSKI		Génétique
MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutique
GAUDEMAR		Chimie propédeutique
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD		Mathématiques MPC
MOREL P.		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE		Chimie MPC
BOK		Physique propédeutique
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST G.		Biologie végétale CPEM
FAVARD P.		Biologie animale CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON		Evolution des êtres organisés
Mlle FICINI		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique atomique
TAVERNIER		Physique CPEM
DURAND Michel		Biologie animale SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		Biologie animale CPEM
CAGNAC		Physique agrégation
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
KRASNER	T	Mathématiques
BENZECRI	T	Statistiques
VINH MAU		Physique M.G.P.
DUQUESNES		Physique CPEM
SCHUTZENBERGER		Programmation
TREMILLON		Chimie MPC
FAYARD		Chimie MPC
BUVET		Chimie CPEM
AUTHIER		Physique MPC
PICINBONO	T	Physique CPEM
BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO		Biologie végétale

LE SECRETAIRE GENERAL

R. POULLAIN

Je remercie Monsieur le Professeur BRUSSET d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et de m'avoir guidé au cours de ce travail.

Je remercie également Messieurs CANET, POULIQUEN, LAMAUD, de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, de l'intérêt constant qu'ils ont porté à l'accomplissement de cette thèse.

Je tiens enfin à exprimer ma gratitude aux chercheurs et aux techniciens du Laboratoire de Chimie de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures dont l'aide et les conseils m'ont toujours été d'une aide précieuse.

SOMMAIRE

CHAPITRE I - Introduction

CHAPITRE II - Etude théorique Choix d'une réaction

II.1 Exposé du problème
II.2 Ecriture du problème
II.3 Calcul des constantes de vitesse
II.4 Choix du modèle le plus probable
II.5 Généralisation
II.6 Choix d'une réaction

CHAPITRE III - Etude bibliographique - Applications

III.1 Généralités
III.2 Expériences de laboratoire
III.2.1 Le chlore et les réactions en chaine
III.2.2 La méthode compétitive
III.2.2.1 Calcul des constantes de vitesse
III.2.2.2 Application à la chloration du méthane
III.2.2.3 Calcul de l'Energie d'activation
III.2.2.4 Résultats

III.3 Méthodes Industrielles
III.3.1 Le lit fluidisé
III.3.1.1 Cas des conversions faibles
III.3.1.2 Résultats
III.3.1.3 Cas des conversions élevées

III.3.2 La chloration thermique
III.3.2.1 Généralités
III.3.2.2 Cas des températures élevées
III.3.2.3 Cas des températures moyennes
III.3.2.4 Cas des températures basses
III.3.2.5 Etude des effets secondaires

III.3.3 La chloration photochimique
III.3.4 La chloration catalytique
III.3.4.1 Généralités

CHAPITRE III (suite)

III.3.4.2 Comparaisons

III.3.5 Utilisation du Deacon

CHAPITRE III.4 Résultats expérimentaux

III.4.1 HASS & MAC BEE

III.4.2 GORIN & FONTANA

III.4.3 MASON & WHEELER

III.4.4 WILSON & HOWLAND

III.5 Calcul des quantités de produit formé (méthode de Boesler)

III.6 Calcul des constantes de vitesse relatives (méthode de Natta)

III.6.1 Généralités

III.6.2 Procédé discontinu

III.6.3.1 Procédé continu

III.6.4 Utilisation des équations trouvées

III.6.4.1 La dichotomie

III.6.4.2 Calcul de k_2, k_3, k_4

III.6.4.3 Courbes

III.6.5 Résultats des calculs

III.7 Calcul des probabilités de réaction

III.7.1 Généralités

III.7.2 Les probabilités de réaction

III.7.3 Intégration du système

III.7.4 Etude des cas particuliers

III.7.5 Méthode de calcul

III.8 Comparaison des deux méthodes

III.8.1 Démonstration

III.8.2 Interprétation

III.9 Conclusion

CHAPITRE IV - Construction d'un modèle.

IV.1 Mise au point du calcul

IV.1.1 Introduction

IV.1.2 Etude du système différentiel

IV.1.3 Résolution du système différentiel

IV.1.4 Calcul des K_i

IV.1.5 Calcul des différentielles partielles

IV.2 Les programmes

IV.2.1 Programme SPRK

IV.2.2 Programme SPDP

IV.2.3 Programme SPSL

IV.2.4 Mise en oeuvre de ces programmes

IV.2.5 Test des accroissements obtenus

IV.2.6 Test du programme général

IV.2.7 Optimisation du programme général

IV.3 Applications

IV.3.1 Détermination des facteurs d'Arrhénius et énergies d'activation

IV.3.2 Deshydrogénation du benzène.

CHAPITRE V - Conclusion

CHAPITRE I

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le principal objectif de ce travail consiste en la recherche d'un modèle mathématique permettant de représenter la cinétique d'une réaction quelconque. A l'aide de valeurs expérimentales exprimant les paramètres d'entrée et de sortie, il faut mettre au point une méthode qui nous conduise à ce modèle. Nous pourrons alors, en choisissant des grandeurs d'entrée quelconques, calculer les grandeurs de sortie.

Ce problème très vaste sera par la suite abordé dans un cas particulier, celui d'une réaction que nous allons choisir. Cette dernière nous permettra de mesurer un certain nombre de paramètres en fonction d'autres que nous pourrons faire varier. Ceci constitue la partie expérimentale. L'interprétation des résultats qui devrait nous mener au modèle cherché, formera la partie théorique.

Indiquons rapidement quel sera notre fil conducteur au long de cette étape.

Nous commencerons par écrire une suite d'équations cinétiques représentant théoriquement le déroulement de la réaction. Nous les choisirons d'abord très simples, une équation par réaction. Comme il s'agit d'équations différentielles, nous commencerons par les intégrer et obtiendrons ainsi les concentrations en fonction du temps et des constantes de vitesse. Une méthode statistique nous permettra de calculer ces dernières. Il faudra alors vérifier le modèle obtenu et, s'il est trop éloigné de la vérité, reprendre ce problème avec des équations initiales plus compliquées.
Nous devons finalement aboutir à une équation cinétique du type :

$$\frac{d(A)}{dt} = K\exp\left(-\frac{W}{RT}\right).(B)^{\alpha}.(C)^{\beta}$$

dans laquelle les quantités entre crochets représentent les concentrations des corps A, B, C ... et les coefficients K, W, ... doivent être déterminés. Le programme effectuant les calculs qui conduisent à ces coefficients constitue le résultat de ce travail.

./.

Nous choisirons un modèle cinétique et nous essaierons de déterminer jusqu'à quel point il s'applique à la réalité. Pour cela il est nécessaire de posséder des résultats expérimentaux afin de pouvoir les comparer aux résultats du calcul. Nous devons alors mettre au point, monter et exploiter un appareillage capable de réaliser la réaction choisie.

Ces différentes considérations nous ont conduits à adopter le plan suivant :

I Introduction
II Etude théorique
III Etude bibliographique
IV Exposé de la méthode de calcul
V Conclusion.

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE DU PROBLEME

CHOIX D'UNE REACTION

ETUDE THEORIQUE

Nous passerons rapidement sur l'étude de la cinétique et des statistiques que nous avons dû effectuer. Nous dirons simplement que la nécessité de résoudre des systèmes d'équations différentielles données par les théories cinétiques nous a conduits à envisager l'emploi d'une calculatrice électronique. Nous avons alors étudié les méthodes de calcul numérique et surtout, la programmation. Disposant d'une IBM 1620, c'est le système FORTRAN qui nous a le plus servi. Nous avons d'autre part étudié le système ALGOL qui tend à s'utiliser de plus en plus sur le plan international.

II.1 Exposé du problème

Etant donné un processus chimique quelconque il s'agit de trouver un schéma cinétique qui le représente au mieux. Il faut trouver les transformations successives subies par les molécules et atomes au cours de la réaction et les lois réglant ces transformations.

II.2 Ecriture du problème

Plaçons nous dans un cas concret et supposons avec PETERSON (48) que partant d'un corps A on aboutisse à un corps C en passant, à un stade intermédiaire, par un corps B.

On peut alors écrire les trois schémas suivants :

(II.1) $$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$$

(II.2) $$2A \begin{cases} \xrightarrow{K_1} B \\ \xrightarrow{K_2} C \end{cases}$$

(II.3) $$A \underset{K_3}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{K_2}$$

On connait les concentrations initiales et on mesure les concentrations de A, B, C, à des temps donnés. En supposant d'abord les réactions d'ordre 1, on peut écrire les équations de vitesse. Dans le cas (II-1) elles sont les suivantes :

$$\frac{d(A)}{dt} = -K_1(A)$$

$$\text{(II-4)} \qquad \frac{d(B)}{dt} = K_1(A) - K_2(B)$$

$$\frac{d(C)}{dt} = K_2(B)$$

(A) et (B) représentent les concentrations des constituants A, B au temps t. Il est possible, en se fixant des concentrations initiales $(A)_0$, $(B)_0$ et un couple K_1, K_2 d'intégrer le système différentiel (II-4). On en déduit la valeur de (A) et (B) au temps t. Les auteurs cherchent alors la valeur du couple K_1 K_2 qui minimise la somme des carrés des écarts entre (A), (B) et deux valeurs expérimentales (a), (b).

II.3 Calcul des constantes de vitesse K_1, K_2

Ce calcul peut être mené par la méthode suivante qu'exposent CULL & BRENNER (49).

Soit une des équations du système différentiel, elle peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d\,y_i}{dx} = g\,(y_1, y_2, \cdots y_i \cdots y_n\ ;\ k_1, k_2 \cdots k_j \cdots k_p\ ;\ x)$$

avec y_i : concentration du corps i

n : nombre de corps qui interviennent

k_j : constante de vitesse de la j ième réaction

p : nombre de réaction

x : variable indépendante (le temps par exemple)

g : fonction quelconque

g est une fonction par rapport aux k_j

Supposons le système différentiel intégré, ce qui, répétons-le, est très rare, y_i sera alors donné par une fonction de la forme :

$$(II\text{-}7) \qquad y_i = f_i\,(x;\ k_1, k_2 \cdots k_p)$$

Pour que l'on puisse en déduire les k_j, il faudrait que les fonctions f_i soient linéaires par rapport aux k_j. Comme g est linéaire par rapport aux k_j, f ne peut pas l'être.

Or ce sont précisément les k_j que nous désirons déterminer. On développe alors la fonction f en série de Taylor par rapport aux paramètres k_j. En conservant uniquement le premier terme, on peut écrire une relation de la forme :

$$(II\text{-}8) \quad f_i(x,k_j) = f_i(x,k_j'^{r}) + \sum_{i=1}^{p} U_i \left[\Delta\, f_i(x,k_i'^{r})\right]$$

avec r : numéro de l'itération

x : variable indépendante

k_j : paramètre à calculer

k_i' : paramètre intermédiaire, approximation de k_i

$$\Delta f_i = f(x, k_1'^r, k_2'^r \ldots k_i'^r + \Delta k_i'^r \ldots k_p'^r) - f(x, k_1'^r, k_2'^r \ldots k_p'^r)$$

$$U_i = (k_i'^{r-1} - k_i'^r) / k_i'^r = \Delta k_i'^r / k_i'^r$$

p = nombre de paramètres k

i = numéro du paramètre k

au départ r = 1, la méthode des moindres carrés, avec un système de paramètres k_j choisi au hasard, permet de trouver les accroissements $\Delta k_i'^1$, d'où $k_i'^2$. On passe à la deuxième itération (r = 2) et on continue jusqu'à ce que

$$\left| k_1'^{r+1} - k_i'^r \right| < \varepsilon \quad \varepsilon \text{ nombre petit fixé à l'avance.}$$

Le système des $k_i'^{r+1}$ est alors très proche des k_j réels.

La fonction Φ (somme des carrés des écarts) correspondant au système des $k_i'^{r+1}$ est un résultat important pour la suite.

Des méthodes analogues sont exposées par (50), (52), (54).

II.4 Choix du modèle le plus probable (51), (55)

II.4.1 Test du système d'équations choisies.

Soient n le nombre d'expériences

p le nombre de paramètres

Il est facile de calculer la variance s_1^2 (d'où l'écart-type s_1) des résidus soit $s_1^2 = \frac{\Phi}{n-p}$. Pour vérifier que le modèle est adéquat il est nécessaire de comparer cette valeur à une estimation indépendante de la variance (s_2^2) de l'erreur expémentale. Si, pour les mêmes conditions initiales (i), on effectue 2 mesures des quantités de produit formé : y_i' , y_i'' alors s_2^2 sera donné par une expression de la forme :

$$s_2^2 = \frac{1}{n(n-p)} \sum_{i=1}^{n} (y_i' - y_i'')^2$$

On appelle $(y_i^{'}-y_i^{"})$ le résidu.

Supposons que cette estimation ait m degrés de liberté. Le test consiste à comparer le rapport $\frac{s_1^2}{s_2^2}$ à une table de distribution du rapport de fluctuation avec (n-p) et m degrés de liberté.
Ceci donne la probabilité d'obtenir un écart apparent avec l'hypothèse supérieur ou égal à celui observé lorsque l'hypothèse est vraie. Si cette probabilité est inférieure à 0,05 le modèle est à rejeter. En définitive le modèle est accepté

si l'inégalité $\frac{s_1^2}{s_2^2} < F_{0,05}\ (n-p,m)$ est vérifiée.

Plus l'écart entre les deux membres est grand plus on a de chances d'avoir un modèle valable. Une analyse de chacun des n résidus permet de se faire une idée de la valabilité des équations choisies.

Remarquons enfin que si s_1^2 et s_2^2 sont du même ordre de grandeur on peut en déduire une valeur moyenne de l'estimation de l'erreur expérimentale sur chaque paire d'observation :

$$s^2 = \left[(n-p)s_1^2 + ms_2^2 \right] /(n-p+m)$$

La variance σ^2 de chaque observation est alors $\sigma^2 = 2\ s^2$

d'ou l'écart-type de l'erreur expérimentale $\sqrt{2\ s^2}$.

II.4.2 Précision sur l'estimation des p paramètres.

On peut montrer que les variances et les covariances des paramètres calculés par la méthode des moindres carrés sont donnés approximativement par les éléments de la matrice

p.p: $A^{-1}\sigma^2$ où 2 A est la matrice des dérivées partielles secondes :

$$a^{ij} = \left[\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_i \partial k_j} \right) \right] k = k$$

Φ : somme des carrés des écarts

k_i : paramètre

K : valeur des paramètres correspondant à Φ minimum.

σ^2 : variance de l'erreur expérimentale.

Connaissant s^2, estimation de σ^2, une estimation de l'écart-type des k_i est donnée par $s\sqrt{A^{ii}}$ où A^{ii} est le ième élément diagonal de la matrice A^{-1}. On a ainsi une idée de l'erreur commise sur les k_i.

II.4.3 Région de confiance

C'est la région à l'intérieur de laquelle on a 95 chances sur 100 de trouver la valeur réelle des k_i. Elle est donnée par l'inégalité

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{p} a^{ij}(k_i-K_i)(k_j-K_j) < p\, s^2\, F_{0,05}(p,n-p+m)$$

Cette expression définit un volume dans l'espace à p dimensions. Dans le cas p=2 ce volume est réduit à une surface (une conique) qu'il est alors facile de tracer. Lorsque $p \geqslant 3$ il est très difficile de se représenter le volume ainsi défini.

II.5 Généralisation

On complique alors le modèle choisi en prenant :

1.- un ordre de réaction quelconque
2.- des réactions équilibrées
3.- une réaction intermédiaire faisant intervenir un radical libre.

La même méthode est appliquée ; recherche des constantes de vitesse, calcul des écarts type et comparaisons des résultats ; on s'approche ainsi du modèle le plus adéquat.

II.6 Choix de la réaction que nous nous proposons d'étudier.

Les auteurs que nous venons de citer 48, 50, 52, 54 et NATTA et col. (19) mentionnent au cours de leurs travaux quelques réactions, en particulier l'isomérisation de l'hexane et la chloration du méthane.

Une étude rapide des Chemical Abstracts de 1930 à 1962 nous a montré que cette dernière réaction faisait l'objet des plus nombreuses publications tant sur le plan théorique qu'expérimental. Nous avons pensé également que la chloration du méthane était la réaction la moins difficile à effectuer expérimentalement d'une part et celle qui paraissait être, cinétiquement parlant, la moins compliquée. Nous espérions enfin découvrir dans la littérature un certain nombre de résultats expérimentaux qui nous auraient permis de commencer les calculs de cinétique avant d'obtenir nos propres chiffres expérimentaux.

Nous avons alors décidé de porter nos efforts sur la chloration du méthane.

Ce choix fait, nous sommes passés d'un problème général à un problème particulier. Nous désirions en effet trouver la cinétique d'une réaction quelconque, mais dès l'instant où une réaction est choisie, la solution générale du problème n'est pas celle que nous trouverons. Nous nous efforcerons, tout au long des calculs et en particulier dans les programmes, de particulariser la réaction étudiée le moins possible. Nous ferons intervenir le maximum de paramètres, résoudrons toujours les équations dans le cas le plus général, supposerons que le nombre d'équations est un paramètre N.

CHAPITRE III

CHLORATION DU METHANE

3.1. GENERALITES

Les articles théoriques sur la chloration du méthane sont à peu près aussi nombreux que les articles industriels.

Le problème de l'intérêt économique du procédé est abordé par HASS, et MAC BEE (5). On obtient une grande quantité de méthane à partir du pétrole et le chlore n'est pas cher. D'autre part, les quatre chlorométhanes ont une importance commerciale. Tout ceci explique l'existence de brevets assez nombreux. Malheureusement, comme le fait remarquer MEISSNER, on obtient du HCl, produit très courant et très bon marché qu'il est difficile d'écouler. Enfin, la réaction est très exothermique, donc difficile à contrôler.

3.2. EXPERIENCES DE LABORATOIRE

Nous allons commencer par étudier quelques aspects des réactions en chaîne obtenues avec du chlore et les caractéristiques de la réaction qui nous occupe.

3.2.1 Le Chlore et les réactions en chaîne

KNOX (13) donne le mécanisme de chloration des hydrocarbures et de leurs dérivés en phase gazeuse.

$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\,\underline{Cl}$	III (1 a)	Initiation
$Cl_2 + M \longrightarrow 2\,\underline{Cl} + M$	III (1 b)	
$\underline{Cl} + RH \longrightarrow H\,Cl + R$	III (2)	Propagation
$R + Cl_2 \longrightarrow R\,Cl + \underline{Cl}$	III (3)	
$Cl + Cl + M \longrightarrow Cl_2 + M$	III (6)	
$R + Cl$	III (7)	Arrêt
produits inactifs		
$R + R$	III (8)	

Lorsque R est un atome d'hydrogène ou le radical CH_3, donc lorsque RH est l'hydrogène ou le méthane, la réaction III.2 a une plus haute énergie d'activation que III.3 et la chaîne se termine en III.6. Avec le méthane les radicaux libres formés en III.2 sont peu réactifs et III.3 a la plus haute énergie d'activation. La chaîne se termine en III.8 à des températures modérées.

En utilisant une lumière intermittente il est possible d'obtenir une énergie d'activation maximale proche de celle de III.2. Si les chaînes sont relativement longues (supérieures à 100 éléments) et si le radical R ne se décompose pas, la vitesse de III.2 est très proche de celle de III.3. On peut obtenir cette vitesse à partir de la vitesse de formation de RCl (si RCl est lui-même stable).

3.2.2. La méthode compétitive

3.2.2.1. : Calcul des constantes de vitesse

La méthode compétitive, qui consiste à chlorer deux composés RH et R'H, évite ces difficultés mais ne donne que des valeurs relatives des constantes de vitesse.

Soient K_1, K'_1 les constantes de vitesse des réactions suivantes :

$$Cl + RH \longrightarrow ClH + R$$
$$Cl + R'H \longrightarrow ClH + R'$$

On a donc :

$$-\frac{d[RH]}{dt} = K_1 [Cl][RH]$$

$$-\frac{d[R'H]}{dt} = K'_1 [Cl][R'H]$$

$$\text{d'où} \quad \frac{K_1 \, dt}{K'_1 \, dt} = \frac{\dfrac{d[RH]}{[RH]}}{\dfrac{d[R'H]}{[R'H]}} = \frac{K_1}{K'_1}$$

pour le même intervalle de temps dt

En intégrant entre le temps initial (i) et final (f) on obtient

$$\frac{K_1}{K'_1} = \frac{\text{Log}\left(\left[RH\right]_i / \left[RH\right]_f\right)}{\text{Log}\left(\left[R'H\right]_i / \left[R'H\right]_f\right)}$$

Si la quantité qui a réagi est faible on peut faire l'approximation :

$\text{Log}\ (1 + x) \sim x \quad (x \longrightarrow 0)$

Ce qui donne $\frac{K_1}{K'_1} = \frac{\Delta\left[RH\right] \cdot \left[R'H\right]_i}{\Delta\left[R'H\right] \cdot \left[RH\right]_i}$ avec

$\Delta\left[RH\right]$: variation de la concentration de RH

$\left[RH\right]_i$: concentration initiale de RH

3.2.2.2. Application à la chloration du méthane

Dans notre cas, le procédé le plus probable d'avance de la chaîne est :

$$Cl_2 \longrightarrow 2\ Cl^*$$

$$Cl + CH_4 \longrightarrow CH_3^* + HCl$$

$$Cl_2 + CH_3^* \longrightarrow CH_3Cl + Cl^*$$

On considère, en général, que les quatre réactions successives ont le même mécanisme et le cas le plus simple est la chloration de $CHCl_3$. C'est sur cette réaction que WILSON et HOWLAND (15) ont vérifié le mécanisme. Ils ont comparé les vitesses de réaction de III.IO, III.II, III.I2, III.I3 (§ III.2.2.4.) à 290°C avec la vitesse de dissociation du chlore. Cette dernière a été calculée par la théorie de la collision . Ils ont constaté que les faits conduisent à des chaînes de 10^{12} éléments.

Dans le cas du méthane la chaîne est plus longue (plus de 10^{12} éléments) car la vitesse de chloration du méthane est, d'après PEASE et WALZ (1) la même à 235°C que celle du chlorure de méthyle à 290°C. Donc à température égale, on obtient une chaîne plus longue pour le méthane. Malheureusement on n'est pas certain

des hypothèses relatives à la fin de chaîne et la façon la plus efficace d'arrêter les chaînes consiste à introduire des impuretés.

La réaction ($Cl_2 + H_2$) est, elle, parfaitement connue et avec beaucoup de précision puisque NELSON indique les valeurs suivantes pour la constante de vitesse et l'énergie d'activation de cette réaction :

$$K = 0,8 \times 10^{14} \exp (-W/RT) \text{ de } 300 \text{ à } 1000°K$$

$$W = 5800 \pm 500 \text{ cal/mole}$$

III.2.2.3 Calcul de l'énergie d'activation

La vitesse de la réaction de chloration du méthane est très sensible aux impuretés, aux conditions de surface à l'intensité lumineuse. Cependant TAMURA (45) a fixé une limite supérieure à l'énergie d'activation de la réaction.

$$Cl + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3 \qquad \text{III.9}$$

limite qui est de 6 kcal.mole^{-1}.

SCHUMACHER & WOLFF (46) ont obtenu 4,3 kcal mole^{-1} pour la même réaction III.9 avec le chloroforme. La vitesse de réaction de $Cl + H_2 \longrightarrow ClH + H$ est également connue avec précision entre 273 et 1.050°K. Lorsque CH_4 réagit sur Cl_2 en présence d'H_2, il est possible de déterminer avec précision la vitesse de réaction de III.9 sans connaître la concentration d'atomes de chlore, simplement en mesurant les concentrations relatives d'H_2 et CH_4 utilisés. C'est la méthode compétitive qui permet de comparer des vitesses de réaction. On constate alors que les vitesses de chloration de CH_4 et H_2 sont voisines aux températures usuelles.

Les résultats obtenus par PRITCHARD (44) pour le mélange $CH_4 + Cl_2 + H_2$ sont reportés figure 1. On obtient ClH et CH_3Cl plus

un peu de CH_2Cl_2, $CHCl_3$ CCl_4. Dans des conditions opératoires on a pu considérer que les chlorations suivantes étaient négligeables.

Ces auteurs (44) ont constaté que l'énergie d'activation nécessaire aux atomes de chlore pour agir sur la molécule RH allait en diminuant lorsque les molécules RH deviennent de plus en plus lourdes.

III.2.2.4 Résultats de la méthode compétitive

D'autres auteurs tels Knox (13) et GOLDFINGER (14) ont également étudié les constantes K de vitesse des réactions successives de chloration du méthane et ont calculé les coefficients A et B de l'expression suivante :

$$\text{Log } K = -B/T + A \quad (T°K)$$

Les valeurs de A et B trouvées par (13) coïncident avec une approximation satisfaisante avec celles trouvées par (14). Nous les avons réunies dans le tableau suivant :

III.10	$CH_4 + Cl \longrightarrow CH_3 + HCl$	$- 842/T + 10.38$	$- 842/T + 10.7$
III.11	$CH_3Cl + Cl \longrightarrow CH_2Cl + HCl$	$- 672/T + 10.49$	$- 673/T + 10.5$
III.12	$CH_2Cl_2 + Cl \longrightarrow CHCl_3 + HCl$	$- 683/T + 10.55$	$- 683/T + 10.4$
III.13	$CHCl_3 + Cl \longrightarrow CCl_3 + HCl$	$- 728/T + 10.06$	$- 728/T + 10.2$

III.3 Résultats et Méthodes Industriels

III.3.1 Lit fluidisé

Johnson (8) a effectué des mesures expérimentales de la vitesse de réaction dans un cas particulier : celui d'un réacteur à lit fluidisé. Il est d'abord nécessaire de déterminer le temps de réaction "t".

Deux mètres environ après avoir quitté le lit la vitesse de réaction est égale à 3 % de sa valeur à l'intérieur du lit.

$$t = \frac{h(s-d)}{V}$$

t = temps de contact des gaz de réaction avec le lit de sable

avec h : hauteur statique du lit

V : vitesse de passage du courant gazeux dans le lit

s : hauteur active/hauteur statique

d : densité du lit/densité du lit solide.

III.3.1.1 Cas des conversions faibles

On détermine alors la variation de concentration du Cl_2 en cours de réaction par des méthodes iodométriques, puis la vitesse de réaction par la formule :

$$k = \frac{2,303}{t \cdot a} \log \frac{b}{b-y} \qquad \text{III.18}$$

avec : t : temps de réaction

a : concentration initiale de CH_4 ou de chlorométhane

b : concentration initiale de Cl_2

y : concentration de Cl_2

Ceci est valable dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 : Nous verrons que d'autres auteurs ont fait des hypothèses différentes. On peut utiliser III.18 avec des chlorométhanes car la première réaction est plus rapide que les suivantes mais III.18 n'est valable avec CH_4 que si le rapport Cl_2/CH_4 est bas et la conversion de Cl_2 faible.

Nous appelons conversion la quantité de produit qui a réagi divisée par la quantité de produit initiale.

PEASE & WALZ (1) par contre, effectuent leurs calculs avec des schémas de réaction d'ordre 2. Voici dans quelles conditions ils travaillent. En l'absence d'oxygène, la vitesse de chloration est proportionnelle aux concentrations en Cl_2 et CH_4 mais en présence d'oxygène, cette vitesse est proportionnelle à $(Cl_2)^2$ et inversement proportionnelle à (O_2). Ces résultats sont également valables pour

la réaction $Cl_2 + H_2$, ce qui explique les chaines similaires et l'importance de cette réaction pour notre étude.

III.3.1.2 Résultats

La figure III.2 montre la courbe log K = f(1/T). Les pentes indiquent les Energies d'activation. Les vitesses de réaction des chlorométhanes par rapport à CH_4 à 400°C sont dans les rapports 2, 1, 0.5 pour CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ respectivement. Les expériences effectuées sur des mélanges $(CH_4 + H_2)$, ont permis de vérifier les résultats précédents, à savoir que les vitesses de chloration des deux produits étaient voisines. JOHNSON a montré que le rapport CH_4/H_2 dans les gaz non condensables après la réaction est à peu près le même qu'à l'entrée. Les vitesses de chloration des deux corps sont donc sensiblement égales aux températures utilisées.

III.3.1.3 Cas des conversions élevées

La formule III.18 n'est applicable qu'à des conversions faibles. Pour étendre la validité du calcul à des conversions plus grandes on utilise III.19 donnée par l'auteur sans plus d'explication

$$\text{III.19} \qquad \frac{dx}{dt} = k(b-ny)\,(a-y\,)$$

avec b = concentration initiale Cl_2 par unité de volume

n = rapport moléculaire $H_2/(CH_4 + H_2)$

y = concentration en moles de Cl_2 par unité de volume

a = concentration initiale de CH_4 par unité de volume.

L'auteur essaie expérimentalement de corriger cette expression. Il a fait des calculs avec la même conversion de CH_4 et H_2 et il observe alors que le rapport molaire des produits totalement chlorés à l'alimentation en Cl_2 (c'est-à-dire : $\left[HCL + CCl_4\right]/Cl_2$) varie entre 1,20 et 1,35 (moyenne 1,28) tandis que le rapport $Cl_2/(CH_4 + H_2)$ croit de

0,3 au maximum calculé 2,8. Il exprime alors la concentration des produits complètement chlorés en fonction du chlore consommé. D'autre part, la concentration des produits réagissant sur Cl_2 est égale à la concentration initiale moins 0,28 fois la quantité de chlore consommé soit

$$\text{III.20} \quad \frac{dy}{dt} = K\,(b - 0.28\,y)\,(a-y)$$

k est calculé d'après les formes intégrées de III.18,19,20.
III.20 est très utile pour des rapports élevés $Cl_2 / (CH_4 + H_2)$ à l'entrée du réacteur.

JOHNSON a également constaté qu'il y avait très peu de différence entre la vitesse de réaction de CH_4 et celle de $(CH_4 + H_2)$ avec le chlore.

Au point de vue industriel, la façon la plus simple d'effectuer la réaction consiste dans le procédé thermique. C'est le plus courant et le mieux connu.

III.3.2 La chloration thermique

III.3.2.1 Généralités.

Les travaux les plus importants à ce sujet sont ceux de HASS et MAC BEE (5). La chloration du méthane est très exothermique et nécessite un contrôle soigneux.

Les chaleurs de réaction calculées à 400°C par les chaleurs de combustion sont les suivantes :

$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$ $\quad \Delta H = -25$ kcal

$CH_4 + 2\,Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + 2\,HCl$ $\quad \Delta H = -48$ kcal

$CH_4 + 3\,Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + 3\,HCl$ $\quad \Delta H = -72$ kcal

$CH_4 + 4\,Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 4\,HCl$ $\quad \Delta H = -96$ kcal

Lorsqu'on atteint des températures de réaction importantes (800° par exemple) avec de grandes concentrations de chlore, on obtient surtout C et HCl, d'après la réaction suivante qui a lieu dès que t>500°C :

$CH_4 + 2\ Cl_2 \longrightarrow C + 4\ HCl$

WILSON et HOWLAND (15) donnent :

III (14) $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$ $\Delta H = -23\ 850$ cal./mole

III (15) $CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl$ $\Delta H = -23\ 575$ cal./mole

III (16) $CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + HCl$ $\Delta H = -23\ 560$ cal./mole

III (17) $CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl$ $\Delta H = -24\ 280$ cal./mole

III (14) et III (17) sont donc les réactions les plus exothermiques.

On a fait des chlorations thermiques sur une grande échelle de températures, de 250°C avec PEASE et WALZ (1) à 1400°C avec MASON et WHEELER (18).

3.3.2.2 Cas des températures élevées

Aux plus hautes températures, la chaleur de réaction est suffisante pour accroître la température de réaction, en particulier si on n'utilise pas un large excès de CH_4. Les temps de contact sont alors très courts (inférieurs à 1/1000 ème de minute).

Cette méthode, à haute température, présente deux avantages : elle nécessite un appareillage restreint et minimise les risques d'explosion. On obtient des produits parasites comme C_2H_3, C_2H_4, C_2H_6, C et des goudrons dont l'importance relative croit avec une élévation de la température ou de la concentration du chlore mis initialement . Ces phénomènes sont dûs en partie à la pyrolyse qui est évidemment favorisée par les fortes températures. Des calculs thermodynamiques montrent que tous les chlorométhanes, excepté CCl_4 peuvent être décomposés (à partir de 400° pour CH_3Cl). L'explosion peut avoir lieu dès 250°C si l'un des gaz n'est pas en excès. On peut, afin d'éviter tout danger, soit diluer le mélange avec un gaz inerte, soit ajouter l'un d'eux par petites quantités successives, chauffer jusqu'à réaction,

puis refroidir et recycler avant l'introduction suivante, d'où des réacteurs de grande taille.

III.3.2.3 Cas des températures moyennes

Ces difficultés sont évitées par HASS & MAC BEE. Ils utilisent du méthane préchauffé ou partiellement chloré que l'on envoie dans la cellule de réaction maintenue à la température convenable. Ensuite on introduit le chlore. Ce dernier doit être injecté à une vitesse supérieure à la vitesse de propagation de la flamme ; la turbulence assure un mélange intime et une dispersion uniforme des corps réagissants, sans pour cela utiliser une grande quantité de chlore. On évite de plus la réaction donnant du carbone et de l'acide chlorhydrique. Le chlore doit être introduit par un certain nombre d'injecteurs répartis le long du tube de réaction et maintenus dans les limites de température. La concentration de chlore est ainsi bien inférieure à la concentration provoquant une explosion et, en règlant le rapport Cl_2 / CH_4 à l'entrée, on obtient le degré de chloration désiré en une seule opération, sans recyclage.

Le calcul de l'écartement des injecteurs est donc primordial ; de même, il est nécessaire d'en avoir un nombre suffisant, de façon que le rapport CH_4 / Cl_2 introduit soit inférieur au rapport donnant une combustion. Il n'y a d'ailleurs pas de limite supérieure et lorsqu'on désire de hautes teneurs en chlorure de méthyle et de méthylène, il faut un grand nombre d'injecteurs, de façon à maintenir une basse concentration en Cl_2.

III.3.2.4 Cas des températures basses.

PEASE & WALZ (1) ont travaillé, eux, sur des températures nettement plus basses, vers 250°C, estimant que les mesures de vitesse sont alors plus aisées. Ces travaux datent de 1930 et les auteurs pressentent l'existence d'une réaction en chaîne sans pouvoir l'affirmer. Par contre, ils se rendent compte du pouvoir inhibiteur de l'oxygène introduit comme impureté. Dans les conditions de leurs expériences,

$CH_4/Cl_2 = 3$ et ils obtiennent des conversions de Cl_2 de l'ordre de 25 %, le chlorure de méthyle étant le principal produit formé.

La réaction $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + ClH$ est d'après eux d'ordre 2 et, si le rapport CH_4/Cl_2 passe de 2 à $\frac{1}{2}$, le pourcentage de conversion de Cl_2 double. On peut écrire :

$$-\frac{d\,p_{Cl_2}}{dt} = K_2\ p_{Cl_2} \cdot p_{CH_4} \qquad p : \text{pression partielle}$$

$$\text{(III.21)} \quad \text{donc} \quad -\frac{1}{p_{Cl_2}}\ \frac{d\,p_{Cl_2}}{dt} = K_2\ p_{CH_4}$$

La fraction convertie de Cl_2 est directement proportionnelle à p_{CH_4} et les auteurs constatent (figure 4.) que la vitesse de chloration du chlorure de méthyle est à peu près double de celle du méthane, et celle du chlorure de méthylène et du chloroforme un peu moindre que celle du méthane. Ces résultats ne vérifient qu'approximativement ceux de JOHNSON (8) (Figure 2). Celui-ci trouve bien une vitesse nettement supérieure pour la chloration du chlorure de méthyle, mais des vitesses égales pour la chloration du méthane et du chlorure de méthylène et nettement inférieure pour le chloroforme.
L'intégration de III.21 avec p_{CH_4} = constante et

$p_{Cl_2} = \alpha\, p_{o_{Cl_2}}$ $\left(\alpha = \frac{b-y}{y}\right)$ et $100\,(1-\alpha)$ = % de chlore réagissant donne : $K_2 = \frac{2{,}303}{t \cdot p_{CH_4}} - \log \frac{1}{\alpha}$ (voir Figure 4).

Les auteurs (1) étudient alors l'effet inhibiteur de l'oxygène. A 250° C, avec $CH_4/Cl_2 = 2$ et 0,25 % d'oxygène, on obtient une vitesse dix fois plus petite. La relation entre constante de vitesse et concentration du méthane n'est plus valable, les résultats de (1) montrent qu'il est possible d'écrire des relations de la forme :

$$-\frac{d\,P_{Cl_2}}{dt} = K' \frac{(P_{Cl_2})^2}{P_{O_2}}$$

et $$-\frac{P_{Cl_2}}{P_{O_2}}\, d\,P_{O_2} = dP_{Cl_2}$$

d'où par substitution et intégration avec les mêmes notations :

$$K' = \frac{2{,}303}{t.\ P_{o_{Cl_2}}} \left[P_{o\ O_2}\right] . \log \frac{1}{\alpha}$$

$P_{o_{O_2}}$, $P_{o_{Cl_2}}$ étant des pressions initiales.

D'où les résultats de la figure III.4, avec des expériences effectuées à 235, 250, 275° C.

III.3.2.5 Etude des effets secondaires

La chloration est effectuée sans catalyseur, dans les conditions les plus simples possible et la température peu élevée écarte les risques d'explosion. C'est en effet ce danger qui reste le premier obstacle à éliminer. Pour cela, HASS & MAC BEE utilisent un système d'injection spécial, PEASE & WALZ une température basse, JOHNSON effectue la réaction dans un réacteur à lit fluidisé dont le principal avantage est de permettre un contrôle aisé de la réaction. On peut déterminer expérimentalement quelques limites à ne pas dépasser.

- la vitesse d'absorption de la chaleur est maximum pour un rapport molaire $Cl_2 / CH_4 = 1$. A une température supérieure on risque des inflammations.

- L'accroissement de température calculé dans un réacteur adiabatique donne les profils de température (Figure 5 (a)). On constate, par exemple, que si on mélange un volume de $(CH_4 + H_2)$ et un volume de Cl_2 à 250°C, on risque un accroissement de température incontrôlable pendant 5 secondes après le mélange. L'auteur (8) en déduit des limites à observer pour éviter l'inflammation.

La pyrolyse est étudiée en mesurant la concentration d'acide chlorydrique à la sortie. Si celle-ci est supérieure à un niveau fixé par la stoechiométrie de la réaction (Cl H/Cl_2 = 1 avec du méthane ou Cl H/Cl_2 = 1,18 avec un mélange (CH_4 + H_2), il y a eu pyrolyse et la température employée était trop forte. D'où de nouvelles limites (Fig. 5 (b))et les résultats (Fig. 6).

WILSON & HOWLAND (15) ont étudié industriellement le dépôt de carbone dans la réaction. On sait qu'il est provoqué par la réaction $CH_4 + 2\ Cl_2 \longrightarrow C + 4\ HCl$ (III.22).

Le tableau du § III.4.4. donne leurs résultats calculés dans les conditions de HASS & MAC BEE. On constate que la quantité de carbone trouvée n'affecte pas sérieusement la quantité de chlorométhanes produite puisqu'elle représente environ 0,1 % du méthane utilisé.

Ces auteurs (15) ont étudié les conditions de formation de flammes. Les résultats sont les suivants, le débit de CH_4 étant fixé à 150 l/hr :

- débit de Cl_2 = 17 l/hr : on obtient une flamme jaune et un dépôt de carbone.
- débit de Cl_2 = 17 à 75 l/hr : la flamme disparaît.
- débit de Cl_2 = 75 l/hr : lueur rouge près des injecteurs et dépôt de carbone.

Le seul moyen d'éviter la flamme est d'injecter le chlore à une vitesse supérieure à la vitesse de propagation de la flamme (figure III.7.). Le carbone, s'il ne catalyse pas la réaction (III.22), catalyse certainement les principales réactions de substitution et il est malheureusement impossible d'éviter complètement son apparition ; Il faudrait que les gaz aient presque complètement réagi avant d'atteindre les parois, donc introduire le chlore au centre du réacteur traversé par le méthane.

III.3.3 La chloration photochimique

Le processus d'activation par chloration photochimique n'est pas employé industriellement. En laboratoire, son intérêt théorique a poussé quelques chercheurs à l'expérimenter. De nombreuses sources de lumière ont été utilisées, principalement la lampe à arc de mercure.

D'après HIRSCHKIND (9), les radiations doivent être comprises entre 3.000 et 5.000 Å car les longueurs d'onde plus courtes ne sont pas transmises par le pyrex et les longueurs d'onde plus longues ne sont pas absorbées de façon appréciable par le chlore. On utilise 5 à 15 Kg / heure de chlore pour une puissance de 4KW h avec la lampe à mercure.

RITCHIE (17) qui a étudié le phénomène avec des longueurs d'onde variant de 3.650 à 4.000 Å et à différentes pressions de CH_4, Cl_2 et des gaz ajoutés O_2, N_2, A, a fait les observations suivantes : pour des mélanges sans oxygène, le quantum d'Energie suffisant à provoquer la réaction est inversement proportionnel à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée ceci pour basses intensités lumineuses, ce quantum devient constant à de plus hautes valeurs. Il est proportionnel à la pression partielle de méthane à basse pression et approche d'un maximum à haute pression.
Il décroît si on ajoute A, N_2, ClH et croît vers un maximum pour une pression partielle de ClH moyenne.

III.3.4 La chloration catalytique

III.3.4.1 Généralités :

Au point de vue catalytique, GORIN, FONTANA (6) et MEISSNER (11) ont consacré une étude entière à ce problème. Leur principal objectif était d'utiliser l'acide chlorhydrique qui est produit en excès dans le monde et ne participe pas ici à la réaction. On remplace l'agent chlorant, le chlore, par un mélange air + ClH + catalyseur approprié (ici $CuCl_2$).

Il se produit, à la base du réacteur, la réaction :

$$RH + 2\ CuCl_2 \longrightarrow R\ Cl + HCl + Cu_2Cl_2 \quad (III.23)$$

puis il y a régénération de $CuCl_2$:

$$Cu_2Cl_2 + 2\ HCl + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 2\ CuCl_2 + H_2O$$

L'avantage réside dans le fait que III.23 est légèrement endothermique et que de l'acide chlorhydrique est utilisé. GORIN et FONTANA utilisent le mélange ternaire :

$$Cl\ K - CuCl - CuCl_2 \qquad (30\ \%\ ClK)$$

et étudient l'action de la pression, de la concentration en cuivre, de la vitesse d'agitation sur la vitesse de réaction.

Des tableaux donnant les constantes de vitesse en fonction, en particulier, de la concentration en cuivre sont publiés. Le tableau du § III.4.2 donne les résultats des expériences en fonction du pourcentage de conversion. Une partie du ClH obtenu provient sans doute de la décomposition des chlorométhanes donnant du carbone et des hydrocarbures polychlorés. Des expériences ont également été effectuées en présence d'oxygène et à haute pression. Les figures III.8 a et b montrent la distribution des produits en fonction du pourcentage de méthane converti dans deux cas de cellule de réaction : à film liquide (Fig III.8 b) et à barbotage (Fig. III.8.a).

III.3.4.2 Comparaisons :

On obtient beaucoup plus de CH_3Cl avec une chloration thermique qu'avec une chloration catalytique. Ceci est dû à un phénomène de diffusion : le centre de la réaction de chloration, déplacé par l'action catalytique du mélange, se trouve dans le voisinage immédiat de la surface du mélange. Les produits chlorés diffusent lentement vers l'extérieur et la concentration, à cet endroit, est plus élevée que dans le centre de la phase gazeuse. Cet effet dirige la réaction vers la formation de produits très chlorés. Il est donc très important de mélanger intimement et rapidement le chlore et le méthane.

III.3.5 Utilisation du Deacon

Les travaux de MEISSNER (11) découlent de la même préoccupation : utiliser le ClH produit en excès, à la réaction. L'air étant un matériau à la portée de tous, on utilise l'équilibre DEACON :

$$2\ HCl\ (gaz) + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow H_2O\ (gaz) + Cl_2,\ \Delta H = -\ 14kcal.$$

ce qui redonne du chlore qui sert à chlorer de nouveau du méthane. De cette façon le méthane est chloré de la même manière et le chlore d'alimentation est converti dans des proportions variant de 60 à 90 % (73 % à 450° et 66 % à 500°). Le méthane fut introduit dans le procédé DEACON par ROKA (37) et RIBLETT (36) ; ce dernier effectue la chloration en deux étapes : avec le chlore seul, puis en présence de l'air.

On est en présence des deux systèmes consécutifs suivants :

$$CH_4 + HCl + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow CH_3Cl + H_2O$$

$$CH_3Cl + HCl + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + H_2O$$

$$CH_2Cl_2 + HCl + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow CHCl_3 + H_2O$$

$$CHCl_3 + HCl + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow CCl_4 + H_2O$$

et :

$$\frac{1}{2}\ Cl_2 + CH_4 + \frac{1}{4}\ O_2 \longrightarrow CH_3Cl + \frac{1}{2}\ H_2O$$

$$\frac{1}{2}\ Cl_2 + CH_3Cl + \frac{1}{4}\ O_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + \frac{1}{2}\ H_2O$$

$$\frac{1}{2}\ Cl_2 + CH_2Cl_2 + \frac{1}{4}\ O_2 \longrightarrow CHCl_3 + \frac{1}{2}\ H_2O$$

$$\frac{1}{2}\ Cl_2 + CHCl_3 + \frac{1}{4}\ O_2 \longrightarrow CCl_4 + \frac{1}{2}\ H_2O$$

auxquels il faut ajouter les réactions parasites : combustion, pyrolyse, interactions telles que :

$$CH_3Cl + CHCl_3 \longrightarrow 2\ CH_2Cl_2 \qquad (III.24)$$

$$CH_2Cl_2 + CCl_4 \longrightarrow 2\ CHCl_3 \qquad (III.25)$$

Les auteurs (11) constatent expérimentalement que 86 ± 8 % du chlore est converti en chlorométhanes qui sont tous présents.

L'auteur introduit alors une nouvelle variable e (nombre d'atomegramme de chlore présent par molécule-gramme de produit formé) qui permet de tenir compte de tous les produits chlorés. On écrit les chlorométhanes sous la forme moyenne $CH_{4-e}Cl_e$ $(1<e<4)$. La distribution des chlorométhanes est alors une même fonction de e, indépendante de l'expérience, de la température et de la vitesse des gaz. e ne dépend que du rapport $t = CH_4/Cl_2$ (Figure 9.) Donc $\frac{t}{e}$ représente la fraction de CH_4 transformée en produits chlorés.

Le contrôle de la réaction est assez aisé : on se fixe t, d'où e et la distribution des produits finaux. Les résultats obtenus sont en bonne concordance avec ceux de WILSON & HOWLAND (15), ce qui est logique puisque MEISSNER emploie également un catalyseur à base de $CuCl_2$ et travaille dans des conditions très similaires.

III.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX BIBLIOGRAPHIQUES

Nous avons trouvé un certain nombre de résultats fournis par les auteurs que nous avons consultés . Chacun expose les résultats numériques obtenus de façon différente, aussi avant d'utiliser ces chiffres, est-il nécessaire de les rendre exploitables. Afin d'éviter des changements trop fréquents dans les programmes nous nous efforcerons de toujours employer les mêmes unités.

III.4.1 Résultats de HASS et MAC BEE (5)

Ils sont donnés sous la forme suivante :

moles chlore utilisées	rapport molaire Cl_2/CH_4	% molaire du chlore initial dans :					température ° Celsius
		CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	H Cl	
6,97	0,5	18,4	17,8	6,23	1,18	50,46	440
6,80	1,1	8,6	18,8	13	2,38	50,5	440
7,51	1,68	3,69	16,8	19,45	3,46	50,3	440
5,54	1,98	1,85	12	23,6	6,33	51,1	440
7,72	2,28	0,89	9,95	26,3	9,35	50,1	440
6,34	3,02	0,4	4,28	22,4	16,5	49,9	440
6,02	3,31	-	1,48	16,75	26	51,5	440
6,49	3,88	-	-	1,3	41,6	51,7	460

On obtient le nombre de molécules de méthane utilisées en connaissant le nombre de moles de chlore et le rapport molaire Cl_2/CH_4.

On n'obtient pas directement le nombre de molécules de produit formé y_i, puisque les auteurs donnent le % molaire de chlore initial dans les chlorométhanes. On a donc :

$$y_1 = 2 \cdot CH_3Cl/100$$
$$y_2 = 2 \cdot CH_2Cl_2/200$$
$$y_3 = 2 \cdot CH\,Cl_3/300$$
$$y_4 = 2 \cdot C\,Cl_4/400$$

Pour calculer les constantes de vitesse relatives nous pourrons utiliser ces formules mais pour les probabilités de réaction il faut encore diviser les y_i par la quantité totale de méthane utilisée de façon à se ramener au cas où on part de 1 mole de méthane.

III.4.2 Résultats de GORIN FONTANA (6)

Ture °Celsins	CH_4+Cl_2 l/Heure	CH_4 litres	Litres de produits obtenus						
			inerte	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CH\,Cl_3$	$C\,Cl_4$	H Cl
425	30,2	13,59	0,12	11,79	0,89	0,44	0,21	0,09	2,42
425	15,7	14,36	0,33	11,59	1,04	0,66	0,36	0,31	6,28
450	18,0	13,51	0,29	11,80	0,77	0,20	0,04	0,02	1,76
450	38,6	12,86	0,13	11,02	0,74	0,33	0,10	0,05	2,62
450	25,5	14,88	0,32	11,73	1,11	0,67	0,43	0,36	5,61
450	21,2	13,40	0,05	12,19	0,88	0,13	0,11		1,56
450	19,4	14,22	0,06	12,72	0,97	0,21	0,04		1,73
450	22,7	17,01	0,13	15,07	1,07	0,26	0,08		2,18
450	20,0	12,70	0,70	11,0	0,99	0,15	0,11		1,98
450	11,95	12,57	0,06	10,69	1,01	0,43	0,12	0,02	2,67
450	11,6	13,65	0,50	11,65	1,03	0,36	0,16		2,72
450	15,0	10,77	0,14	8,73	1,05	0,48	0,23		3,06
450	20,5	13,38	0,17	10,62	1,49	0,62	0,18		5,73
500	25,7	13,70	0,13	11,70	1,06	0,37	0,12	0,04	2,74
500	32,0	13,32	0,0	11,34	1,12	0,38	0,20		2,46
500	21,8	13,47	0,10	11,09	1,29	0,60	0,24		4,10
500	22,4	13,48	0,18	10,86	1,26	0,55	0,24	0,05	3,82
500	31,5	13,65	0,18	10,79	1,35	0,63	0,24	0,04	4,25
500	19,4	16,47	0,0	10,94	1,85	1,05	0,74	0,25	8,00
500	14,1	13,13	0,0	9,61	1,49	0,77	0,46	0,07	7,90
500	15,8	15,83	0,03	11,32	1,78	1,03	0,85	0,26	8,06
500	19,2	36,83	0,98	25,27	4,47	2,88	1,33	0,44	24,70
500	21,0	13,85	0,39	9,00	1,59	1,10	0,49	0,17	7,94W

Une donnée fondamentale manque dans les résultats de (5) et (6)

III.4.3 Résultats de MASON WHEELER (18)

La chloration est ici effectuée à haute température, avec des temps de contact très brefs ; de l'ordre du millième de seconde.

Les résultats sont donnés sous la même forme que ceux de HASS & MAC BEE.

Le programme est donc utilisable de façon identique.

T° °Celsius	Vit_{mn}	CH_2/CH_4	Cl_2 l	CH_4 l	% de Cl_2 dans			
					CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CH\,Cl_3$	$C\,Cl_4$
850	1/2107	1/3	4,79	1,583	20,26	17,14	1,61	1,91
900	1/9400	1/2,97	12,73	4,285	24,11	14,17	1,43	
900	1/9400	1/4,85	14,18	2,922	24,98	9,86		
900	1/9300	1/8,8	15,21	1,729	21,28	4,46	4,35	
900	1/5700	1/8,6	14,8	1,729	41,1	9,7		
900	1/5600	1/8,4	14,5	1,720	35,22	8,39	5,0	
900	1/8100	1/7,5	12,95	1,729	37,78	5,58	3,66	
900	1/9100	1/9,2	15,0	1,631	36,3	6,46	2,35	

Une donnée manque ici : le volume de la cellule de réaction.

III.4.4 Résultats WILSON - HOWLAND (15)

Ce sont les derniers résultats expérimentaux que nous avons utilisés.

Ils sont présentés dans le tableau suivant. Ils fournissent également le temps de réaction ce qui est très utile pour intégrer le système différentiel. Malheureusement il n'y a que trois résultats pour une température constante et, par la suite, cela nous gênera pour appliquer la méthode des moindres carrés. Pour avoir un résultat digne de foi il est en effet nécessaire de posséder un nombre important

de résultats expérimentaux.

T °C	CH_4 dm 3/h	Cl_2/CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CH\,Cl_3$	$C\,Cl_4$	% Cl_2 en chloro-méthane	% Cl_2 en ClH	% CH_4 converti	c g/hr	durée min.
440	154,7	1,13	0,297	0,413	0,202	0,088	43,3	52,8	48,7		42
440	156,2	2,02	0,169	0,326	0,366	0,139	47,1	51,7	76,6		44,5
400	175,5	1,26	0,262	0,448	0,244	0,046	45,1	50,7		0,121	60
440	135,7	1,34	0,300	0,404	0,221	0,075	48	49,6	61,2	0,087	60
420	179	1,20	0,272	0,440	0,206	0,082	45	52			60
400	148,2	1,22	0,295	0,416	0,208	0,081	45,6	51,2		0,038	60
400	149,5	0,37	0,610	0,322	0,076	0,103	41,2	51,3	18,8	0,064	60

III.5 Calcul des quantités de produit formé par la méthode de BOESLER

Nous allons maintenant aborder le calcul théorique des produits obtenus après réaction. De nombreux auteurs ont élaboré des méthodes plus ou moins proches les unes des autres que nous classerons en trois parties.

BOESLER (43) suppose que toutes les vitesses de réaction sont égales. On écrit que le milieu est formé par un ensemble de n hydrocarbures substitués aux n stades possibles, tous en équilibre

$$\sum_{o}^{n} m_i = 1$$

Avec cette hypothèse on peut écrire :

(III.26)
$$\frac{|dm|_o}{m_o} = \frac{|dm|_1}{m_1} = \quad = \frac{|dm|_n}{m_n} = d\xi$$

m_i = concentration des corps réagissant en cours de la ième substitution

dm_i = variation de m_i

$|dm_i| = dm_{i-1} - dm_i$

Ceci explique la proportionnalité entre les masses des corps produits et les variations de ces masses. $d\xi$ est la valeur commune de ces rapports.

Lorsque les vitesses sont différentes, on ajoute un coefficient de pondération P_i et on écrit :

(III.27)
$$\frac{|dm|_o}{P_o m_o} = \frac{|dm|_1}{P_1 m_1} = \quad = \frac{|dm|_n}{P_n m_n} = d\xi$$

donc : $dm_o = - P_o m_o \, d\xi$

en intégrant $m_o = M_o e^{-P_o \xi}$ (M_o : valeur initiale de m_o)

d'où pour le premier produit de substitution

(III.28) $$dm_1 = (P_o\, m_o - P_1\, m_1)\, d\xi$$

On intègre III.28 d'où m_1 qu'on remplace dans

$$dm_2 = (P_1 m_1 - P_2 m_2)\, d\xi$$ et ainsi de suite.

Cette méthode a été appliquée aux résultats de HASS, MAC par les auteurs (43) et a donné de bons résultats.

Les deux méthodes suivantes ont l'avantage de s'appuyer sur des équations cinétiques classiques.

Un deuxième procédé a été imaginé vers 1945 par FRANCIS et REID mais mis au point et perfectionné par SCIPIONI et RAPISARDI (20) et surtout par NATTA et NANTICA (4) et (19).

Notre phénomène est représenté de la façon la plus simple par quatre réactions successives. On peut compliquer en supposant l'apparition de radicaux libres intermédiaires au niveau de chaque réaction, ce qui double le nombre de réactions et le rang du système (nombre d'équations différentielles).

La principale difficulté réside dans la résolution de ce système. Jusqu'à présent les auteurs sont arrivés à un résultat grâce à des hypothèses simplificatives. Partant des résultats de NATTA (4) nous avons bâti une méthode de recherche des constantes de vitesse à partir de relations où elles interviennent comme paramètres. Les deux méthodes exposées sont dominées par la même idée générale; puisqu'on ne peut pas intégrer par rapport au temps, cherchons à éliminer cette variable et à la remplacer par une autre plus commode la concentration d'un des corps réagissant par exemple.

Mais, pour cela, il faut faire une première hypothèse : supposer que la variation de concentration du chlore réagissant est la même pour toutes les réactions à un instant t. Cela permet, en divisant les équations différentielles membre à membre, d'éliminer

le temps ainsi que la concentration du chlore intermédiaire.

III.6 Calcul de constantes de vitesse relatives

Première tentative de modèle

III.6.1 Généralités

Considérons d'une façon générale une suite de réactions dans lesquelles un corps B s'additionne à un corps A :

(III.35)

$$A + B \longrightarrow AB$$
$$AB + B \longrightarrow AB_2$$
$$AB_2 + B \longrightarrow AB_3$$
$$AB_{i-1} + B \longrightarrow AB_i$$
$$AB_{n-1} + B \longrightarrow AB_n$$

Si on appelle : a le nombre initial de molécules de A ($= x_o$)

b le nombre initial de molécules de B

x_i le nombre de molécules de AB_i formé dans la ième réaction

ki la constante de vitesse de la ième réaction

On peut alors écrire pour la ième réaction :

(III.36) $$\frac{d\left[AB_i\right]}{dt} = Ki\ (x_{i-1} - x_i)\ b$$

(III.36, pour i = 1 on a $\frac{dx_1}{dt} = K_1\ (a - x_1)\ b$

Il faut alors faire une hypothèse :

On suppose que le corps B est en grand excès donc que b ne varie pas.

Divisons membre à membre les équations III.36 et III.36' , on obtient :

(III.37) $$\frac{dxi}{dx_1} = \frac{Ki}{K_1} \quad \frac{x_{i-1} - x_i}{a - x_1} = k_i \quad \frac{x_{i-1} - x_i}{a - x_1} \text{ en posant } \frac{Ki}{K_1} = k_i$$

Il faut intégrer cette équation différentielle. Nous allons le faire dans deux cas :

III.6.2 Procédé discontinu

Les conditions initiales sont alors :

$x_1 = o \qquad x_2 = x_3 = \ldots = x_n = o$

III.6.2.1 Calcul des x_2

Lorsque i = 2 on a :

$$(III.38) \quad \frac{dx_2}{dx_1} = k_2 \frac{x_1 - x_2}{a - x_1}$$

Cette équation s'écrit :

$$(a - x_1) \frac{dx_2}{dx_1} \; k_2 x_2 = k_2 x_1$$

On commence par intégrer l'équation sans deuxième membre qui s'écrit :

$$(III.39) \qquad (a-x_1) \frac{dx_2}{dx_1} + k_2 x_2 = o$$

qui s'écrit : $\frac{dx_2}{x_2} = - k_2 \frac{dx_1}{a-x_1}$

d'où la solution générale : $x_2 = \lambda (a - x_1)^{k_2}$ qui dépend d'une constant

On fait varier la constante λ et on remplace dans l'équation avec deuxième membre ; pour cela on dérive cette relation et on remplace dans l'équation différentielle initiale :

d'où $\frac{d\lambda}{dx_1} (a - x_1)^{k_2 + 1} = k_2 x_1$ après simplification :

$$d\lambda = k_2 \frac{x_1 dx_1}{(a-x_1)^{k_2 + 1}} = - k_2 \frac{a-x_1-a}{(a-x_1)^{k_2+1}} dx_1$$

(III.40) $$= \frac{k_2 dx_1}{(a-x_1)^{k_2}} + \frac{a\, k_2\, dx_1}{(a-x_1)^{k_2+1}}$$

d'où :

(III.41) $$\lambda = K_2 \frac{-1}{k_2 - 1} \frac{1}{(a-x_1)^{k2-1}} + a\, k_2 \frac{1}{k_2} \frac{1}{(a-x_1)^{k_2}} + C$$

(III.42) $$\text{et } x_2 = -\frac{k_2}{k_2 - 1}(a - x_1) + a + C\,(a - x_1)^{k_2}$$

conditions initiales : $x_1 = o \qquad x_2 = o$

$$\text{donc } o = \frac{-k_2 a}{k_2 - 1} + a + Ca^{k_2} = Ca^{k_2} \frac{a}{k_2 - 1}, C = \frac{1}{(k_2-1)\, a^{k_2-1}}$$

(III.43) $$x_2 = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2-1} \frac{a-x_1}{a} + \frac{1}{k_2-1} \left(\frac{a-x_1}{a} \right)^{k_2} \right] \qquad (I)$$

III.5.2.2 Calcul de x_3

Intégrons maintenant pour i = 3 l'équation différentielle qui s'écrit :

(III.44) $$\frac{dx_3}{dx_1} = k_3 \frac{x_2 - x_3}{a - x_1} \quad \text{ou} \quad (a - x_1) \frac{dx_3}{dx_1} + k_3 x_3 = k_3 x_2$$

L'équation sans deuxième membre est identique à la précédente et donne : $x_3 = \lambda\,(a - x_1)^{k_3}$

d'où en dérivant et remplaçant :

(III.45) $$\frac{d\lambda}{dx_1} (a - x_1)^{k_3 + 1} = k_3 x_2$$

$$= a\,k_3 \left[1 + \frac{k_2}{k_2-1}\,\frac{a-x_1}{a} + \frac{1}{k_2-1}\left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_2} \right]$$

$$\frac{d\lambda}{dx_1} = a\,k_3 \left[\frac{1}{(a-x_1)^{k_3+1}} - \frac{k_2}{k_2-1}\,\frac{(a-x_1)^{-k_3}}{a} + \frac{1}{k_2-1}\,\frac{(a-x_1)^{k_2-k_3-1}}{a^{k_2}} \right]$$

(III.46) $$\lambda = a\,k_3 \left[\frac{1}{k_3}\,\frac{1}{(a-x_1)^{k_3}} - \frac{k_2}{(k_2-1)\,a}\,\frac{1}{k_3-1}\,\frac{1}{(a-x_1)^{k_3-1}} - \frac{1}{k_2-1}\,\frac{(a-x_1)^{k_2-k_3}}{k_2-k_3}\,\frac{1}{a^{k_2}} + C \right]$$

conditions initiales : $x_1 = o \qquad x_3 = o$

$x_3 = \lambda (a - x_1)^{k_3}$ donc :

$$o = a\,k_3 \left[\frac{1}{k_3} - \frac{a\,k_2}{a(k_2-1)(k_3-1)} - \frac{1}{(k_2-1)(k_2-k_3)}\,a^{k_2} + C\,a \right]^{k_3}$$

d'où $$C = \frac{k_2}{k_3(k_3-1)(k_3-k_2)}\,\frac{1}{a^{k_3}}$$

(III.47) $$\text{et } x_3 = a \left[1 - \frac{k_2 k_3}{(k_2-1)(k_3-1)}\left(\frac{a-x_1}{a}\right) - \frac{k_3}{(k_2-1)(k_2-k_3)}\left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_2} + \frac{k_2}{(k_3-1)(k_2-k_3)}\left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_3} \right] \qquad (II)$$

III.6.2.3 Calcul de x_4

Effectuons enfin l'intégration pour i = 4 ce qui nous donne x_4, dernière valeur dont nous avons besoin dans notre cas particulier. Celui-ci ne comporte en effet que 4 réactions.

L'équation différentielle s'écrit alors (d'après III.37) :

(III.48) $$\frac{dx_4}{dx_1} = k_4 \frac{x_3 - x_4}{a-x_1} \quad \text{ou encore} \quad (a - x_1)\, dx_4 + k_4 x_4 = k_4 x_3$$

On obtient toujours la même équation sans deuxième membre qui s'intègre par la méthode de la variation de la constante. L'équation sans deuxième membre donne :

$$x_4 = \lambda\, (a - x_1)^{k_4}$$

On dérive et on remplace dans III.48

$$\frac{d\lambda}{dx_1} (a-x_1)^{k_4 + 1} = k_4 x_3$$

$$= a\, k_4 \left[1 - \frac{k_2 k_3}{(k_2-1)(k_3-1)} \left(\frac{a-x_1}{a}\right) - \frac{k_3}{(k_2-1)(k_2-k_3)} \left(\frac{a-x_1}{a} \right)^{k_2} + \frac{k_2}{(k_3-1)(k_2-k_3)} \left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_3} \right]$$

Les variables se séparent et on obtient avec les conditions initiales déjà utilisées :

$$\begin{cases} x_1 = o \\ x_2 = o \\ x_3 = o \\ x_4 = o \end{cases}$$

(III.49) $$x_4 = a \left[1 + \frac{k_2 k_3 k_4}{(1-k_2)(1-k_3)(1-k_4)} \frac{a-x_1}{a} + \frac{k_3 k_4}{(k_2-1)(k_2-k_3)(k_2-k_4)} x\left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_2} \right.$$

$$\left. + \frac{k_2 k_4}{(k_3-1)(k_3-k_2)(k_3-k_4)} \left(\frac{a-x_1}{a} \right)^{k_3} + \frac{k_2 k_3}{(k_4-1)(k_4-k_2)(k_4-k_3)} \left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_4} \right]$$

III.6.2.4 Exposé du problème

Le problème consiste alors, connaissant x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , valeurs expérimentales, à calculer k_2 , k_3 , k_4 , à l'aide de ces relations et à en déduire K_1 , K_2 , K_3 , K_4. Les réactions étudiées sont très générales et ce modèle doit être valable, d'après NATTA, pour une suite quelconque de n réactions.

Nous avons également effectué l'intégration dans le cas d'un procédé continu, puisque c'est celui que nous utilisons, pour i = 2, 3, 4. Nous allons expliquer comment :

III.6.3 Procédé continu

Il suffit d'après (4), pour exprimer que le procédé est continu, de prendre toutes les constantes d'intégration nulles. Ceci revient à dire que les corps formés réagissent dès leur apparition. Cela simplifie alors la conduite des calculs.

Pour i = 2 on a, d'après III.37

(III.50) $$\frac{dx_2}{dx_1} = k_2 \frac{x_1 - x_2}{a - x_1}$$

Pour trouver x_2 , x_3 , x_4 , il suffit de reprendre les calculs précédents, à partir de III.39 avec C = o.

On obtient alors successivement :

(III.51) $$x_2 = \frac{k_2}{1-k_2}(a - x_1) + a$$

(III.52) $$x_3 = \frac{k_2 k_3}{(1-k_2)(k_3-1)}(a-x_1) + a$$

(III.53) $$x_4 = \frac{k_2 k_3 k_4}{(1-k_2)(k_3-1)(k_4-1)} \quad (a-x_1) \quad + \quad a$$

Le problème est identique au précédent, calculer k_2, k_3, k_4 connaissant a, x_1, x_2, x_3, soient respectivement : concentration initiale de méthane, concentration de CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CH\ Cl_3$ formés.

III.6.4 Conduite des calculs - Utilisation des équations.

Nous avons d'abord utilisé les relations : III.43, III.47, III.49.

Soient z_o le nombre de molécules de CH_4 subsistant en fin de réaction

z_1 " CH_3Cl

z_2 " CH_2Cl_2

z_3 " $CH\ Cl_3$

z_4 " $C\ Cl_4$

D'après la définition des x_i donnée pour III.36, les z_i et x_i sont reliés par les relations :

(III.54)
$$z_o = a - x_1$$
$$z_1 = x_1 - x_2$$
$$z_2 = x_2 - x_3$$
$$z_3 = x_3 - x_4$$
$$z_4 = x_4$$

La littérature fournit en général des valeurs des z_i. On en déduit, d'après III.24, celles des x_i qui interviennent dans le calcul.

Mais ce dernier calcule des constantes de vitesse relatives et si nous désirons ensuite tracer des courbes, il faudra connaître la loi de variation de x_1 en fonction du temps, donc la constante de vitesse absolue de la première réaction du système III.35.

Nous utilisons par la suite une méthode de dichotomie. Elle permet, à partir de valeurs initiales quelconques de k_2, k_3, k_4, de s'approcher des valeurs exactes avec une précision quelconque.

Commençons par expliquer en quoi consiste cette méthode :

III.6.4.1 LA DICHOTOMIE

a) Calcul des k_i :

La dichotomie est une méthode simple qui permet de déterminer avec une précision donnée la racine d'une équation $f(x) = o$.

Supposons que l'on connaisse un intervalle contenant la racine cherchée, soit (λ, μ). Plaçons nous dans l'hypothèse de la figure III.20 c'est à dire : une fonction continue et croissante
une dérivée seconde de signe constant.

Il est toujours possible de se ramener à un tel cas en utilisant, si besoin est, la fonction opposée.

Soit $x_1 = \dfrac{\lambda + \mu}{2}$ On étudie le signe de $f(x_1)$

si $f(x_1) > o$ on prend $x_2 = \dfrac{\lambda + x_1}{2}$

si $f(x_1) < o$ on prend $x_2 = \dfrac{\mu + x_1}{2}$

et on étudie le signe de $f(x_2)$. On définit x_3 de la même façon etc ...

D'une façon plus générale :

si $f(x_i) > o$ $\quad x_{i+1} = \dfrac{x_j + x_i}{2}$

si $f(x_i) < o$ $\quad x_{i+1} = \dfrac{x_k + x_i}{2}$

x_j étant le plus grand des x_i tels que $f(x_i) < o$

x_k étant le plus petit des x_i tels que $f(x_i) > o$

On se rapproche ainsi de plus en plus de la racine x recherchée.

La première relation III.43 permet de déterminer par cette méthode k_1. On remplace k_1 par sa valeur dans III.47 d'où k_2. En remplaçant k_1, k_2 par leur valeur dans III.49 on en déduit k_3.

b) Organigramme

L'organigramme de la figure III.21 exécute cet algorithme

- y_i est la racine cherchée
- x_i est la valeur expérimentale des quantités de CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 formées
- F est la fonction dont nous cherchons la racine

Si on met III.43 sous la forme $x_2 = f_2(k_2)$

III.47 sous la forme $x_3 = f_3(k_2, k_3)$

III.49 sous la forme $x_4 = f_4(k_2, k_3, k_4)$

F prendra les 3 valeurs successives suivantes : $f_2 - x_2$

$f_3 - x_3$

$f_4 - x_4$

- J est une variable entière qui caractérise le signe de la fonction F sur l'intervalle et aux bornes.
- Y I, YF sont les bornes (λ et μ) de la variable y_i
- J J est une variable qui prend la valeur o ou 1 suivant le signe de F.

On commence par vérifier que la courbe traverse bien l'axe des abscisses. Si cela ne se produit pas il convient de modifier l'intervalle. On augmente YF de 5 (YF = YF + 5).

La dichotomie commence alors avec les tests sur les signes de F. Elle s'arrête lorsque $|F|$ est inférieur à un nombre ε choisi positif arbitrairement petit.

Un ordre d'impression de F est prévu afin de vérifier que F décroît effectivement et tend vers zéro.

Il suffit de suivre les flèches pour explorer tous les cas possibles. Ils sont répertoriés par la valeur de la variable J.

III.6.4.2 Calcul des constantes relatives k_2, k_3, k_4

Nous partons des relations établies auparavant :

$$\text{III.43} : x_2 = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2-1} \frac{a-x_1}{a} + \frac{1}{k_2-1} \left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_2} \right]$$

$$\text{III.47} : x_3 = a \left[1 - \frac{k_2 k_3}{(k_2-1)(k_3-1)} \left(\frac{a-x_1}{a}\right) - \frac{k_3}{(k_2-1)(k_2-k_3)} \left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_2} + \right.$$

$$\left. \frac{k_2}{(k_3-1)(k_2-k_3)} \left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_3} \right]$$

$$\text{III.49} : x_4 = a \left[1 + \frac{k_2 k_3 k_4}{(1-k_2)(1-k_3)(1-k_4)} \left(\frac{a-x_1}{a}\right) \right.$$

$$+ \frac{k_3 k_4}{(k_2-1)(k_2-k_3)(k_2-k_4)} \left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_2} + \frac{k_2 k_4}{(k_3-1)(k_3-k_2)(k_3-k_4)} \left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_3}$$

$$\left. + \frac{k_2 k_3}{(k_4-1)(k_4-k_2)(k_4-k_3)} \left(\frac{a-x_1}{a}\right)^{k_4} \right]$$

La littérature nous fournit des valeurs expérimentales de x_1 , x_2 , x_3 , x_4.

Dans les relations III.43, 47, 49 les inconnues sont : k_2 , k_3 , k_4 . La dichotomie permet de les déterminer.

Les difficultés pourraient pratiquement se présenter si une des constantes k_i était proche de la valeur 1. Il faudrait alors intégrer les équations différentielles III.36 dans ce cas particulier et les calculs conduiraient à des logarithmes népériens. Nous l'avons fait et cette expérience a prouvé que c'était inutile. En fait k ne s'approche jamais assez près de 1 pour rendre le rapport $1/1 - k_i$ infini ($1 - k_i \neq o$). Le calcul a été programmé en Fortran II d'après l'organigramme de la figure IV. 22 et a été passé sur une IBM 1620. Après avoir lu les données du calcul :

les bornes de l'intervalle YI 1, YI 2
la précision désirée ε
et les données du problème : Z_i nombre de moles de $CH_{4-i}\ Cl_i$
CL nombre initial de moles de Cl_2
CH rapport molaire Cl_2/CH_4

I est l'indice de k,
on commence par déterminer k_2 en appliquant la dichotomie à III.43. Une fois k_2 déterminé on applique la dichotomie à III.47 pour avoir k_3 puis à III.49 pour avoir k_4.

Le programme correspondant est sur la figure F III.17.

Si, grâce à la bibliographie, nous connaissons K_1, constante de vitesse absolue de la première réaction III.35, nous pouvons en déduire K_2, K_3, K_4, à partir des constantes de vitesse relatives k_2, k_3, k_4 que nous venons de calculer. On peut aussi en déduire la variation de x_1 en fonction du temps. En effet, intégrons l'équation différentielle :

(III.55)
$$\frac{dx_1}{dt} = K_1 \cdot (a-x_1) \cdot b$$

d'où

$$\frac{dx_1}{a-x_1} = K_1.b.dt$$

ce qui donne avec les conditions initiales t = o x = o :

(III.56)
$$x_1 = a\ (1 - e^{-K_1.b.t})$$

Les relations III.43, 47, 49 donnent ensuite x_2, x_3, x_4 en fonction du temps et du rapport molaire Cl_2/CH_4.

Nous avons programmé ce calcul.

III.6.4.3 Variations de x_1, x_2, x_3, x_4

L'organigramme de la figure III.23 a permis d'établir le programme de la figure III.18.

On lit d'abord les constantes de vitesse, données du problème, puis les limites entre lesquelles varieront le temps T et le nombre de moles de chlore B, données du calcul.

On applique les formules III.43, 47, 49 et on en déduit x_1, x_2, x_3, x_4.

III.6.5 UTILISATION PRATIQUE - Résultats des calculs

Les résultats expérimentaux utilisés ont été empruntés à HASS et MAC BEE (5).

Toutes les expériences ont été effectuées à 440°C. Nous avons calculé k_2, k_3, k_4, pour quatre valeurs croissantes du rapport molaire Cl_2/CH_4 et avons trouvé, par le calcul expliqué précédemment :

Cl_2/CH_4	0,50	1,10	1,68	1,98
k_2	3,48	2,592	1,79	1,03
k_3	2,38	1,414	0,80	0,56
k_4	1,75	0,551	0,21	0,14

Ces valeurs de k_2, k_3, k_4 devraient avoir une valeur bien déterminée à une température donnée. Nous constatons que ce n'est pas le cas. NATTA (13) constate le fait également mais ne l'explique pas. Il est possible que les expériences de HASS et MAC BEE n'aient pas toutes été faites avec le même temps de réaction.

NATTA (13) constate graphiquement que les valeurs de k qui s'accordent le mieux avec les résultats expérimentaux de HASS et MAC BEE (5), HIRSCHIND (9), WILSON et HOWLAND (15) sont :

$k_2 = 2,592$

$k_3 = 1,414$

$k_4 = 0,551$

Elles correspondent donc à $Cl_2/CH_4 = 1,10$.
Nous utiliserons celles-ci par la suite.

Nous avons alors tracé les courbes donnant les quantités de produits formés pour divers temps de réaction 0,25 - 0,50 - 0,75 - 1 - 1,5 - 2 - sec. Nous avons recueilli dans la littérature (5), (8), (11) des courbes de distribution expérimentales. (Elles donnent les quantités de chlorométhane formé en fonction du rapport Cl_2/CH_4).

Les courbes calculées ont la même allure que les courbes expérimentales (figure III.10, 12, 13, 14, 15, 16).

Ces courbes montrent aussi que les temps de réaction utilisés sont relativement faibles. Pour des temps supérieurs à 2 sec., on obtient un mélange gazeux comprenant exclusivement du tétrachlorure.

Les différents réseaux de courbe obtenus avec des temps de réaction variables permettent de retrouver le temps de réaction utilisé expérimentalement. Il suffit de tracer sur le papier un point expérimental dont on connaît l'abscisse et l'ordonnée, et de trouver la courbe qui passe par ce point. Nous avons appliqué cette méthode et conclu que les temps utilisés par HASS et MAC BEE étaient de l'ordre de 0,25 sec.

Ces résultats nous ont incité à rechercher un modèle plus proche de la réalité.

III.7 CALCUL DE PROBABILITES DE REACTION (méthode de FUOSS).

Deuxième tentative de modèle (FUOSS)

Au lieu de prendre un schéma comportant une suite illimitée d'additions successives nous allons essayer de nous rapprocher beaucoup plus de notre cas particulier.

Prenons le schéma suivant :

III.7.1 Généralités

(III.57) $AX_4 + RY \longrightarrow RAX_3 + XY$

(III.58) $RAX_3 + RY \longrightarrow R_2AX_2 + XY$

(III.59) $R_2AX_2 + RY \longrightarrow R_3AX + XY$

(III.60) $R_3AX + RY \longrightarrow R_4A + XY$

Appelons n le nombre de molécules de RY à un instant donné

N " " AX_4 initial

N_i " " $R_iA\,X_{4-i}$ à un instant donné

$i = o$ $A\,X_4$

$i = 1$ $R\,A\,X_3$ ...

et calculons la variation dN_i de chaque espèce N_i lorsqu'on ajoute

dn molécules de réactif avec :

dN'_i nombre de molécules de l'espèce i produit à partir de dN''_{i-1} molécules de l'espèce (i - 1)

dN''_i nombre de molécules de l'espèce i réagissant pour donner dN'_{i+1} molécules de l'espèce i + 1

on a :

(III.61) $$dN_i = dN'_i - dN''_i$$

on a alors :

$$dN'_o = o \quad \text{pas d'} AX_4 \text{ produit} \quad \text{et } dN''_i = dN'_i + 1$$

$$dN''_4 = o \quad \text{pas de } R_4A \text{ qui réagit} \quad \text{et } dN'_i = dN''_i - 1$$

La loi de conservation de la masse s'écrit :

(III.62) $$N = N_o + N_1 + N_2 + N_3 + N_4$$

Lorsqu'on ajoute dn de réactif il se forme dN''_i des quatre corps et on a :

(III.63) $$dn = dN'_1 + dN'_2 + dN'_3 + dN'_4$$
$$= dN''_o + dN''_1 + dN''_2 + dN''_3$$

III.7.2 Les probabilités de réaction

A la place des constantes de vitesse nous allons faire intervenir un nouveau paramètre ; les probabilités de réaction et nous montrerons un peu plus loin que celles-ci peuvent représenter une réaction au même titre que les k_i.

Soient a_1, b_1, c_1 ces probabilités, on a alors sachant que les vitesse sont dans les rapports 1, a_1, b_1, c_1 (respectivement à III.57, 58, 59, 60).

(III.64)
$$dN''_o = k.N_o \; dn$$
$$dN''_1 = a_1 k \, N_1 \, dn$$
$$dN''_2 = b_1 k \, N_2 \, dn$$
$$dN''_3 = c_1 k \, N_3 \, dn$$

k étant une constante multiplicative quelconque que nous allons déterminer. Introduisons les variables :

$x = n/N$ $y_i = N_i/N$ Le système précédent s'écrit (d'après III.61)

$$dN''_o = dN'_o - dN_o = - dN_o$$
$$= - N\, dy_o = k\, N_o \cdot N\, dx$$

donc : $dy_o = - k\, N\, y_o\, dx$

(III.65) puis $dN''_1 = dN'_1 - dN_1 = dN''_o - dN_1$

$= a_1\, k\, N_1\, N\, dx = k\, N_o\, N\, dx - N\, dy_1$

donc $= dy_1 = k\, N\, (y_o - a_1 y_1)\, dx$

(III.66) $dN''_2 = dN'_2 - dN_2 = dN''_1 - dN''_2$

$= b_1\, k\, N_2\, N\, dx = a_1\, k \cdot N_1 \cdot N \cdot dx - N\, dy_2$

donc : $dy_2 = k\, N\, (a_1 y_1 - b_1 y_2)\, dx$

de même $dy_3 = k\, N\, (b_1 y_2 - c_1 y_3)\, dx$

$dy_4 = k\, N\, c_1 y_3\, dx$

On doit également avoir :

(III.67) $dn = N\, dx = dN''_o + dN''_1 + dN''_2 + dN''_3$

$= k\, (N_o + a_1\, N_1 + b_1\, N_2 + c_1\, N_3)\, dn$

d'où $k^{-1} = N_o + a_1\, N_1 + b_1\, N_2 + c_1\, N_3 = N\, (y_o + a_1 y_1 + b_1 y_2 + c_1 y$

et le système :

(III.68) $dy_1 = k\, N\, (y_o - a_1 y_1)\, dx$

$dy_2 = k\, N\, (a_1 y_1 - b_1 y_2)\, dx$

$dy_3 = k\, N\, (b_1 y_2 - c_1 y_3)\, dx$

$dy_4 = k\, N\, c_1 y_3\, dx$

que nous devons intégrer.

III.7.3 Intégration du système III.68 (cas général)

Divisons successivement toutes ces relations membre à membre par celle-ci :

$$dy_o = - k N y_o dx$$

On obtient d'abord :

(II.69) $$\frac{dy_1}{dy_o} = - \frac{y_o - a_1 y_1}{y_o} = a_1 \frac{y_1}{y_o} - 1$$ qui s'écrit :

$$y_o \frac{dy_1}{dy_o} = a_1 y_1 - y_o$$ Intégrons d'abord l'équation sans 2ème membre.

$$y_o \frac{dy_1}{dy_o} = a_1 y_1$$ d'où $y_1 = C\, y_o^{a_1}$ puis l'équation avec 2ème membre :

$$\frac{dC}{dy_o} y_o^{a_1+1} = a_1 C y_o^{a_1} - y_o$$ d'où $$C = - \frac{1}{1-a_1} \frac{1}{y_o^{a_1-1}} + A$$

$$y_1 = - \frac{1}{1-a_1} y_o + A\, y_o^{a_1}$$

Au temps $t = o$ on a $y_o = 1$

$$y_1 = y_2 = y_3 = y_4 = o$$

$$\text{d'où } A \text{ et } y_1 = \frac{y_o}{1-a_1} \left(y_o^{a-1} - 1 \right)$$

On obtient ensuite :

(II.70) $$\frac{dy_2}{dy_o} = - \frac{a_1 y_1 - b_1 y_2}{y_o} = b_1 \frac{y_2}{y_o} - a_1 \frac{y_1}{y_o}$$

On intègre de même l'équation sans deuxième membre puis l'équation complète en utilisant la valeur de y_2 que nous venons de déterminer. $y_2 = C\, y_o^{b_1}$ après intégration de l'équation sans deuxième membre.

En faisant varier la constante C et remplaçant dans l'équation avec deuxième membre, on obtient :

$$y_2 = \frac{a_1}{1-a_1}\left(\frac{1}{a_1-b_1}\,y_o^{\,a_1} - \frac{1}{1-b_1}\,y_o + B\,y_o^{\,b_1}\right)$$

Avec les conditions initiales :

$$o = -\frac{a_1}{1-a_1}\left(\frac{1}{a_1-b_1} - \frac{1}{1-b_1} + B\right) = -\frac{a_1}{1-a_1}\left(\frac{1-a_1}{(a_1-b_1)(1-b_1)} + B\right)$$

$$B = \frac{a_1-1}{(a_1-b_1)(1-b_1)}$$

d'où

(III.71)
$$y_2 = a_1 y_o\left[\frac{y_o^{\,b_1-1}}{(a_1-b_1)(1-b_1)} + \frac{1}{(1-a_1)(1-b_1)} - \frac{y_o^{\,a_1-1}}{(a_1-b_1)(1-a_1)}\right]$$

enfin :

(III.72)
$$\frac{dy_3}{dy_o} = -\frac{b_1y_2-c_1y_3}{y_o} = c_1\frac{y_3}{y_o} - b_1\frac{y_2}{y_o}$$

L'équation sans deuxième membre est encore la même et la solution est

$y_3 = A\,y_o^{\,c_1}$. On remplace dans l'équation complète :

$$A'\,y_o^{\,c_1} = -b_1\frac{y_2}{y_o} = -a_1b_1\left[\frac{y_o^{\,b_1-1}}{(a_1-b_1)(1-b_1)} + \frac{1}{(1-a_1)(1-b_1)} - \frac{y_1^{\,a_1-1}}{(a_1-b_1)(1-a_1)}\right.$$

$$A' = -a_1b_1\left[\frac{y_o^{\,b_1-1-c_1}}{(a_1-b_1)(1-b_1)} + \frac{y_o^{\,-c_1}}{(1-a_1)(1-b_1)} - \frac{y_o^{\,a_1-1-c_1}}{(a_1-b_1)(1-a_1)}\right]$$

$$A = -a_1b_1\left[\frac{y_o^{\,b_1-c_1}}{(a_1-b_1)(1-b_1)(b_1-c_1)} + \frac{y_o^{\,1-c_1}}{(1-a_1)(1-b_1)(1-c_1)}\right.$$
$$\left. - \frac{y_o^{\,a_1-c_1}}{(a_1-b_1)(1-a_1)(a_1-c_1)} + B\right]$$

$$y_3 = - a_1 b_1 \left[\frac{y_o^{b_1}}{(a_1-b_1)(1-b_1)(b_1-c_1)} + \frac{y_o}{(1-a_1)(1-b_1)(1-c_1)} - \frac{y_o^{a_1}}{(a_1 b_1)(1-a_1)(a_1-c_1)} + B\, y_o^{c_1} \right]$$

Avec les conditions initiales

$$o = \frac{1}{(a_1 b_1)(1-b_1)(b_1-c_1)} + \frac{1}{(1-a_1)(1-b_1)(1-c_1)} - \frac{1}{(a_1-b_1)(1-a_1)(a_1-c_1)} + B$$

$$B = - \frac{(a_1-b_1)(1-a_1)(1-b_1)}{(1-a_1)(1-b_1)(1-c_1)(a_1-b_1)(a_1-c_1)(b_1-c_1)} = - \frac{1}{(1-c_1)(a_1-c_1)(b_1-c_1)}$$

(III.73)
$$y_3 = a_1 b_1 y_o \left[- \frac{y_o^{b_1-1}}{(a_1-b_1)(1-b_1)(b_1-c_1)} - \frac{1}{(1-a_1)(1-b_1)(1-c_1)} + \frac{y_o^{a_1-1}}{(a_1-b_1)(1-a_1)(a_1-c_1)} + \frac{y_o^{c_1-1}}{(1-c_1)(a_1-c_1)(b_1-c_1)} \right]$$

Il existe d'autre part deux relations entre y_o, y_1, y_2, y_3, y_4.

La première est : $y_4 = 1 - y_o - y_1 - y_2 - y_3$

La deuxième nécessite un court calcul.

L'équation III.65 donne la relation suivante entre y_o et x :

$$dy_o = - k N y_o\, dx \quad \text{avec } N\,k = \frac{1}{y_o + a_1 y_1 + b_1 y_2 + b_1 y_2 + c_1 y_3}$$

$$\text{donc } dy_o = \frac{-yodx}{y_o + a_1 y_1 + b_1 y_2 + c_1 y_3}$$

Calculons alors le dénominateur avec les résultats obtenus :

$$y_o + a_1 y_1 + b_1 y_2 + c_1 y_3 = y_o + \frac{a_1 y_o}{1-a_1} (y_o^{a_1-1} - 1) + a_1 b_1 y_o \cdot$$

$$\left[\frac{1}{(1-a_1)(1-b_1)} + \frac{y_o^{\,b_1-1}}{(a_1-b_1)(1-b_1)} - \frac{y_o^{\,a_1-1}}{(a_1-b_1)(1-a_1)} \right]$$

$$+ a_1 b_1 c_1 y_o \left[\frac{y_o^{\,a_1-1}}{(a_1-b_1)(a_1-c_1)(1-c_1)} - \frac{y_o^{\,b_1-1}}{(a_1-b_1)(b_1-c_1)(1-b_1)} \right.$$

$$\left. - \frac{1}{(1-a_1)(1-b_1)(1-c_1)} + \frac{y_o^{\,c_1-1}}{(a_1-c_1)(b_1-c_1)(1-c_1)} \right]$$

$$\frac{y_o + a_1 y_1 + b_1 y_2 + c_1 y_3}{y_o} = 1 - \frac{a_1}{1-a_1} + \frac{a_1 b_1}{(1-a_1)(1-b_1)} - \frac{a_1 b_1 c_1}{(1-a_1)(1-b_1)(1-c_1)}$$

$$+ a_1 y_o^{\,a_1-1} \left[\frac{1}{1-a_1} - \frac{b_1}{(a_1-b_1)(1-a_1)} + \frac{b_1 c_1}{(a_1-b_1)(a_1-c_1)(1-c_1)} \right]$$

$$+ b_1 y_o^{\,b_1-1} \left[\frac{a_1}{(a_1-b_1)(1-b_1)} - \frac{a_1 c_1}{(a_1-b_1)(1-b_1)(b_1-c_1)} \right]$$

$$+ c_1 y_o^{\,c_1-1} \frac{a_1 b_1}{(a_1-c_1)(b_1-c_1)(1-c_1)}$$

$$= D + a_1 A\, y_o^{\,a_1-1} + b_1 B\, y_o^{\,b_1-1} + c_1 C\, y_o^{\,c_1-1}$$

On a donc $dy_o \left(D + a_1 A\, y_o^{\,a_1-1} + b_1 B\, y_o^{\,b_1-1} + c_1 C\, y_o^{\,c_1-1}\right) = - dx$

en intégrant $D\, y_o + A\, y_o^{\,a_1} + B\, y_o^{\,b_1} + C\, y_o^{\,c_1} = - x + E$

si $y_o = 1$ $x = o$ donc $E = A + B + C + D$ - D'après les relations précédentes on voit que $A + B + C + D = 1 + 1 + 1 + 1 = 4$

(III.74) donc $$A - x = D\, y_o + A\, y_o^{c_1} + B\, y_o^{b_1} + C\, y_o^{c_1}$$

III.7.4 Etude des cas particuliers

III.7.4.1 Résumé du nombre des cas

Ces équations sont évidemment valables dans le seul cas ou $a_1 \neq b_1 \neq c_1 \neq 1$

Il faut ici envisager tous les cas particuliers puisque chaque fois on obtient une fonction y_i différente. Il est donc nécessaire d'essayer toutes ces fonctions avant d'arriver à : $a_1 \neq b_1 \neq c_1 \neq 1$.

Il existe 14 cas particuliers :

1 $a_1 = b_1$

2 $a_1 = c_1$

3 $b_1 = c_1$

4 $a_1 = 1$

5 $b_1 = 1$

6 $c_1 = 1$

7 $a_1 = 1$
  $b_1 = 1$

8 $a_1 = 1$
  $c_1 = 1$

9 $b_1 = 1$
  $c_1 = 1$

10 $a_1 = 1$
  $b_1 = c_1$

11 $b_1 = 1$

$a_1 = c_1$

12 $c_1 = 1$

$a_1 = b_1$

13 $a_1 = b_1 = c_1 = 1$

14 $a_1 = b_1 = c_1 = 1$

La conduite des calculs d'intégration est identique et nous n'en donnerons pas le détail. On utilise toujours la méthode générale de variation de la constante. Elle consiste à intégrer d'abord l'équation sans 2ème membre puis à faire varier la constante. En remplaçant dans l'équation avec 2ème membre on obtient avec une 2ème intégration la fonction cherchée. Nous bornerons donc à donner les résultats de nos calculs, afin d'éviter un calcul fastidieux.

III.7.4.2 (1) $a_1 = b_1$

$$y_1 = \frac{y_o}{a_1-1} \left(1 - y_o^{a_1-1} \right)$$

$$y_2 = \frac{a_1 y_o}{a_1-1} \left(y_o^{a_1-1} \operatorname{Log} y_o - \frac{1-y_o^{a_1-1}}{1-a_1} \right)$$

$$y_3 = \frac{a_1^2 y_o}{1-a_1} \left[\frac{1}{a_1-c_1} y_o^{a_1-1} \left(\operatorname{Log} y_o - \frac{1}{a_1-c_1} \right) + \frac{1}{1-a_1} \left(\frac{1}{a_1-c_1} y_o^{a_1-1} - \frac{1}{1-c_1} \right) \right] + \frac{a_1^2}{(a_1-c_1)^2(1-c_1)}$$

III.7.4.3 (2) $a_1 = c_1$

$$y_1 = \frac{y_o}{1-a_1} \left(y_o^{a_1-1} - 1 \right)$$

$$y_2 = a_1 y_o \left[\frac{y_o^{b_1-1}}{(a_1-b_1)(1-b_1)} + \frac{1}{(1-a_1)(1-b_1)} + \frac{y_o^{a_1-1}}{(a_1-b_1)(1-a_1)} \right]$$

$$y_3 = - a_1 b_1 y_o \left[\frac{1}{(1-a_1)2(1-b_1)} - \frac{y_o^{b_1-1}}{(a_1-b_1)^2(1-b_1)} \right.$$

$$\left. + \frac{y_o^{a_1-1} \text{ Log } y_o}{(a_1-b_1)(1-a_1)} + \frac{a_1 b_1 (2a_1-b_1-1)}{(a_1-b_1)^2(1-a_1)^2} \; y_o^{a_1} \right]$$

III.7.4.4 (3) $b_1 = c_1$

$$y_1 = \frac{y_o}{1-a_1} \; (y_o^{a_1-1} - 1)$$

$$y_2 = a_1 y_o \left[\frac{y_o^{b_1-1}}{(a_1-b_1)(1-b_1)} + \frac{1}{(1-a_1)(1-b_1)} - \frac{y_o^{a_1-1}}{(a_1-b_1)(1-a_1)} \right]$$

$$y_3 = -a_1 b_1 y_o \left[\frac{y_o^{b_1-1} \text{ Log } y_o}{(a_1-b_1)(1-b_1)} - \frac{1}{(1-a_1)(1-b_1)2} - \frac{y_o^{a_1-1}}{(a_1-b_1)(1-a_1)} \right.$$

$$\left. - y_o^{b_1-1} \; \frac{2 \; b1^{-a_1-1}}{(a_1-b_1)^2(1-b_1)^2} \right]$$

(4) $y_1 = - y_o \text{ Log } y_o$

$$y_2 = - \frac{y_o}{b_1-1} \left[\text{Log } y_o - \frac{1}{1-b_1} \; (1-y_o^{b_1-1}) \right]$$

$$y_3 = \frac{b_1 y_o}{b_1-1} \left[\frac{1}{1-c_1} \left(\log y_o - \frac{1}{1-c_1} \right) - \frac{1}{1-b_1} \left(\frac{1}{1-c_1} - \frac{1}{b_1-c_1} y_o^{b_1-1} \right) \right]$$

$$+ \frac{b_1 y_o^{cl}}{(1-c_1)^2(b_1-c_1)}$$

(5) $b_1 = 1$

$$y_1 = \frac{y_o}{1-a_1}\left(y_o^{a_1-1} - 1 \right)$$

$$y_2 = \frac{a_1 y_o}{1-a_1}\left[\text{Log}\ y_o + \frac{1}{1-a_1}\ y_o^{a_1-1} - \frac{1}{1-a_1} \right]$$

$$y_3 = \frac{a_1 y_o}{a_1-1}\left[\frac{1}{1-c_1}\left(\text{Log}\ y_o - \frac{1}{1-c_1}\right) + \frac{1}{1-a_1}\left(\frac{1}{a_1-c_1}\ y_o^{a_1-1} - \frac{1}{1-c_1}\right) \right] + \frac{a1\ y_o^{c_1}}{(1-c_1)^2(b_1-c_1)}$$

(6) $c_1 = 1$

$$y_1 = \frac{y_o}{1-a_1}\left(y_o^{a_1-1} - 1\right)$$

$$y_2 = a_1 y_o \left[\frac{y_o^{b_1-1}}{(a_1-b_1)(1-b_1)} + \frac{1}{(1-a_1)(1-c_1)} - \frac{y_o^{a_1-1}}{(a_1-b_1)(1-a_1)} \right]$$

$$y_3 = a_1 b_1 y_o \left[\frac{y_o^{b_1-1}}{(a_1-b_1)(1-b_1)^2} - \frac{\text{Log}\ y_o}{(1-a_1)(1-b_1)} - \frac{y_o^{a_1-1}}{(a_1-b_1)(1-a_1)^2} - \frac{a_1 + b_1 - 2}{(1-b_1)^2(1-a_1)^2} \right]$$

(7) $a_1 = 1$ $\qquad y_1 = - y_o \text{Log}\ y_o$

$b_1 = 1$ $\qquad y_2 = \frac{1}{2}\ y_o\ \text{Log}^2\ y_o$

$$y_3 = \frac{y_o}{1-c_1}\left[\frac{\text{Log}\ y_o}{1-c_1} - \frac{1}{(1-c_1)^2} - \frac{1}{2}\ y_o\ \text{Log}^2\ y_o + \frac{y_o^{c_1-1}}{(1-c_1)^2} \right]$$

(8) $a_1 = 1$

$c_1 = 1$

$$y_1 = - y_o \text{ Log } y_o$$

$$y_2 = \frac{y_o}{1-b_1} \left[\text{Log } y_o - \frac{1-y_o^{b_1-1}}{1-b_1} \right]$$

$$y_3 = \frac{b_1 y_o}{1-b_1} \left[\frac{1}{1-b_1} \left(\text{Log } y_o - \frac{y_o^{b_1-1}}{b_1-1} \right) - \frac{1}{2} \text{Log}^2 y_o - \frac{1}{(1-b_1)^2} \right]$$

(9) $b_1 = 1$

$c_1 = 1$

$$y_1 = \frac{y_o}{1-a_1} (y_o^{a_1-1} - 1)$$

$$y_2 = \frac{a_1 y_o}{1-a_1} \left[\text{Log } y_o + \frac{1}{1-a_1} (y_o^{a_1-1} - 1) \right]$$

$$y_3 = \frac{a_1 y_o}{a_1-1} \left[\frac{1}{2} \text{Log}^2 y_o + \frac{1}{1-a_1} \left(\frac{1}{a_1-1} y_o^{a_1-1} - \text{Log } y_o \right) + \frac{1}{(1-a_1)^2} \right]$$

(10) $a_1 = 1$

$b_1 = c_1$

$$y_1 = - y_o \text{ Log } y_o$$

$$y_2 = \frac{y_o}{1-b_1} \left[\text{Log } y_o - \frac{1}{1-b_1} (1 - y_o^{b_1-1}) \right]$$

$$y_3 = \frac{b_1 y_o}{(1-b_1)^2} \left[\frac{2}{1-b_1} (1 - y_o^{b_1-1}) - \text{Log } y_o \, (1 - y_o^{b_1-1}) \right]$$

(11) $b_1 = 1$

$a_1 = c_1$

$$y_1 = \frac{y_o}{1-a_1} \left(y_o^{a_1-1} - 1\right)$$

$$y_2 = \frac{a_1 y_o}{1-a_1} \left[\operatorname{Log} y_o + \frac{1}{1-a_1} \left(y_o^{a_1-1} - 1\right) \right]$$

$$y_3 = \frac{a_1 y_o}{1-a_1} \left[\frac{2}{1-a_1} \left(1-y_o^{a_1-1}\right) - \left(1 + y_o^{a_1-1}\right) \operatorname{Log} y_o \right]$$

(12) $c_1 = 1$

$a_1 = b_1$

$$y_1 = \frac{y_o}{1-a_1} \left(y_o^{a_1-1} - 1\right)$$

$$y_2 = \frac{a_1 y_o}{1-a_1} \left[\frac{1}{1-a_1} \left(1-y_o^{a_1-1}\right) - y_o^{a_1-1} \operatorname{Log} y_o \right]$$

$$y_3 = -\frac{a_1^2 y_o}{(1-a_1)^2} \left[\operatorname{Log} y_o \left(1 + y_o^{a_1-1}\right) + \frac{1}{1-a_1} \left(y_o^{a_1-1} - 1\right) \right]$$

(13) $a_1 = b_1 = c_1 = 1$

$$y_1 = - y_o \operatorname{Log} y_o$$

$$y_2 = \frac{1}{2} y_o \operatorname{Log}^2 y_o$$

$$y_3 = - \frac{1}{6} y_o \operatorname{Log}^3 y_o$$

III.7.4.15 (14) $a_1 = b_1 = c_1$

$$y_1 = \frac{-y_o}{a_1 - 1} \left(y_o^{a_1 - 1} - 1 \right)$$

$$y_2 = \frac{a_1 y_o}{a_1 - 1} \left(y_o^{a_1 - 1} \text{ Log } y_o - \frac{1 - y_o^{a_1 - 1}}{1 - a_1} \right)$$

$$y_3 = \frac{a_1^2 y_o}{1 - a_1} \left[y_o^{a_1 - 1} \text{ Log } y_o \left(\frac{1}{2} \text{ Log } y_o + \frac{1}{1 - a_1} \right) - \frac{1}{1 - a_1} \left(\frac{1}{1 - a_1} + y_o^{a_1 - 1} \right) \right]$$

III.7.5 Méthode de calcul

Avec le cas général dans lequel $a_1 \neq b_1 \neq c_1 \neq 1$ cela fait donc 15 solutions différentes à envisager. Les deux organigrammes joints à ce chapitre montrent :

- Le premier, Figure III.24, la suite des tests à effectuer successivement sur les valeurs de a_1, puis b_1, puis c_1 trouvées. Les tests sont encadrés par un losange. Ils sont au nombre de six.

- Le second, Figure III.25, la façon dont se divise la branche unique d'entrée en quinze parties différentes suivant les résultats donnés par les tests cités plus haut.

La méthode opératoire est simple : on applique la formule correspondant à la condition sur a_1, b_1, c_1, elle donne une valeur de y_1, y_2 ou y_3.

On compare alors ces valeurs avec la valeur expérimentale. Si la valeur absolue de l'écart est inférieure à un nombre ε choisi positif arbitrairement petit le test est positif, a_1, b_1, c_1 vérifient la condition correspondante sinon le test est négatif. C'est donc pour cela qu'il est indispensable de calculer toutes les fonctions

y_i correspondant à tous les cas.

L'organigramme, Figure III.25, permet de programmer rapidement le problème. L'opération est longue mais assez facile. Malheureusement la capacité de la calculatrice étant relativement faible nous avons été obligés de diviser le tout en deux parties mais nous avons fait le programme comme s'il pouvait passer en une seule fois.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur la Figure III.26. Ils sont assez décevants puisqu'ils amènent les mêmes remarques que dans le cas précédent c'est à dire une variation de a_1, b_1, c_1 avec le rapport Cl_2/CH_4. Nous allons en effet, commencer par montrer que a_1, b_1, c_1, représentent des rapports de constantes de vitesse.

III.8 COMPARAISON DES DEUX METHODES

III.8.1 Démonstration de l'identité

Ecrivons, en appelant K_1, K_2, K_3, K_4 les 4 constantes de vitesse

a, b, les concentrations initiales de CH_4 et Cl_2

x, y, les quantités de CH_4 et Cl_2 utilisées

y_i, les concentrations des produits

Les équations de vitesse des 4 équations :

(III.75) $$\frac{dx}{dt} = K_1 (a - x) (b - y)$$

(III.76) $$\frac{dy_1}{dt} = K_1 (a - x) (b-y) - K_2 y_1 (b - y)$$

(III.77) $$\frac{dy_2}{dt} = K_2 y_1 (b - y) - K_3 y_2 (b - y)$$

(III.78) $$\frac{dy_4}{dt} = K_4 y_3 (b-y)$$

Eliminons dt entre III.75 et III.76 et intégrons entre o et x

III.75/III.76 s'écrit : $\frac{dy_1}{dx} = 1 - \frac{K_2}{K_1} \frac{y_1}{a-x}$

et en posant $a_1 = 1$ et $y_o = 1 - x$

$$\frac{K_2}{K_1} = a$$

$$dy_o = - dx$$

s'écrit : $\frac{dy_1}{dy_o} = a_1 \frac{y_1}{y_o} - 1$. On constate que c'est la première équation différentielle rencontrée au début de ce chapitre.

En posant : $\frac{K_3}{K_1} = b_1$

$$\frac{K_4}{K_1} = c_1$$

On retrouve de même les équations différentielles (III.70) (III.72).

Ceci prouve donc que la méthode des constantes relatives et la méthode des probabilités de réaction conduit au même résultat si l'on pose $a = \frac{K_2}{K_1}$ ...

III.8.2 Interprètation

Que signifie le résultat ? Ecrivons l'équation d'Arrhénius

$$K_i = Z_i \, e^{- E_i/RT}$$

on obtient alors $a = \frac{Z2}{Z1} e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}}$

Lorsque les réactions successives effectuent des remplacements de liaison similaires, les énergies d'activation E_i sont pratiquement égales chaque fois.

On a alors $\frac{K_2}{K_1} = \frac{Z_2}{Z_1} = a_1$

$\frac{K_3}{K_1} = \frac{Z_3}{Z_1} = b_1$

$\frac{K_4}{K_1} = \frac{Z_4}{Z_1} = c_1$

et les équations donnant les y_i et y sont indépendantes de la température. On en déduit que les différences entre les probabilités de réaction sont dues uniquement aux différences d'orientation des espèces moléculaires qui réagissent.

Dans l'autre cas, si chaque réaction a une énergie d'activation différente a et b dépendront de la température

$$a_1 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{Z_2}{Z_1} e^{(E_1-E_2)/RT}$$

$$a_1' = \frac{K_2'}{K_1'} = \frac{Z_2'}{Z_1'} e^{(E_1-E_2)/RT'}$$

donc $\frac{a'1}{a_1} = e^{\frac{E_1-E_2}{R}\frac{(T'-T)}{TT'}}$

Notons que l'on peut écrire le système sous la forme suivante :

$y_1 = f_1(y_o)$

$y_2 = f_2(y_o)$

$y_3 = f_3(y_o)$

$y_4 = 1 - y_1 - y_2 - y_3 - y_o$

$$4 - Y = Dy_o + Ay_o^{a_1} + By_o^{b_1} + Cy_o^{c_1}$$

A, B, C, D étant 4 constantes fonction de a_1, b_1, c_1, que nous avons calculées précédemment.

III.9 CONCLUSION

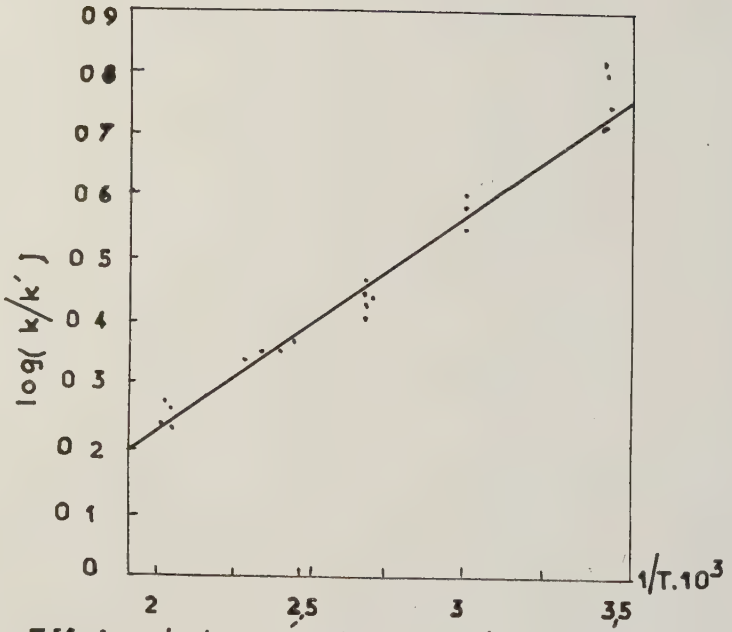
Revenons aux résultats des calculs. Ils montrent que a_1, b_1, c_1, varient beaucoup avec une variation du rapport Cl_2/CH_4. Cela tendrait à prouver que les énergies d'activation des réactions successives sont très différentes ce qui semble étonnant.

Il est probable que les hypothèses faites au départ ne sont pas complètement exactes.

En tout cas, ces calculs nous serviront par la suite de vérification lorsque nous calculerons les constantes de vitesse par la méthode la plus générale possible.

L'utilisation de formules intégrées ne conduisant pas à des résultats satisfaisants nous allons élaborer une méthode très générale qui permet de calculer les constantes de vitesse en évitant l'intégration : c'est l'objet du chapitre IV.

Résultats de la Chloration d'un mélange Méthane + Hydrogène



Effet de la température sur le rapport des constantes de vitesse

$CH_4 + H_2$ à 100° + (15+1) moles/cc de Chlore				
concentration initiale moles cc		quantité ayant réagi moles cc		
$10^7 \times H_2$	$10^7 \times CH_4$	$10^7 \times H_2$	$10^7 \times CH_4$	k/k'
28,34	27,96	2,22	6,96	2,76
35,98	44,81	2,75	8,98	2,81
58,15	52,19	4,72	7,54	3,01
66,57	33,80	5,27	6,46	2,57
76,77	33,27	5,24	7,72	2,88
81,34	51,16	4,09	8,62	2,79

$$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3 \qquad A, E, k$$

$$Cl + H \rightarrow HCl + H \qquad A', E', k'$$

A Facteur d'Arrhénius

E Energie d'activation

k Constante de vitesse

A'/A	0,32
$E - E'$ cal/mole	1650 ± 150
A $mole^{-1}.cc.sec^{-1}$	$0,26 . 10^{14}$
E cal/mole	3850

Figure III.1

Variation des Vitesses de Réaction

avec la Température

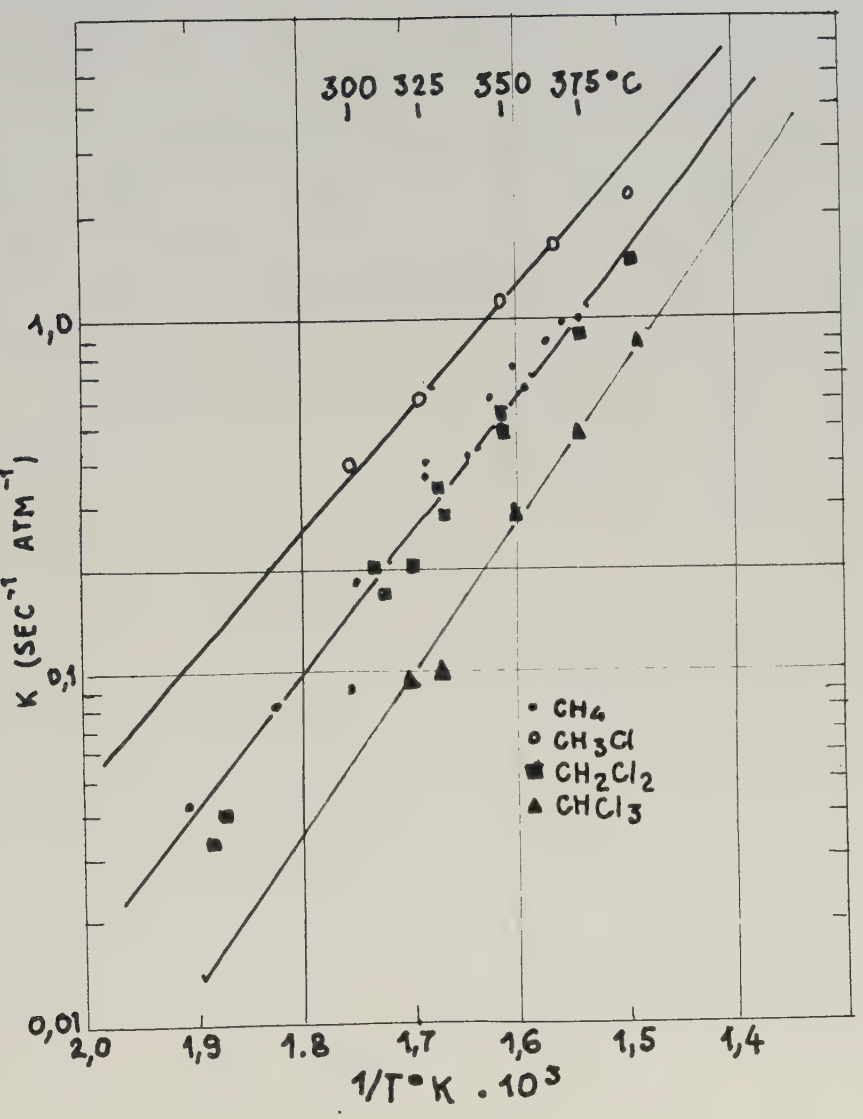
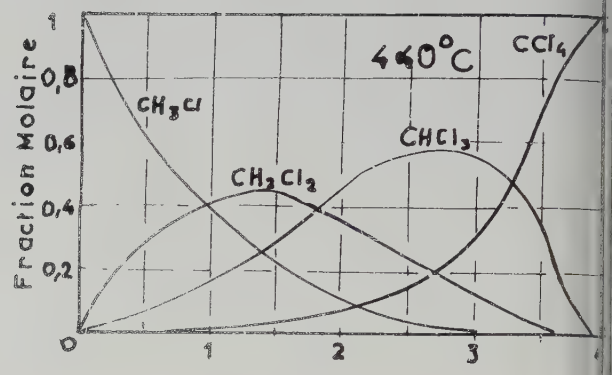
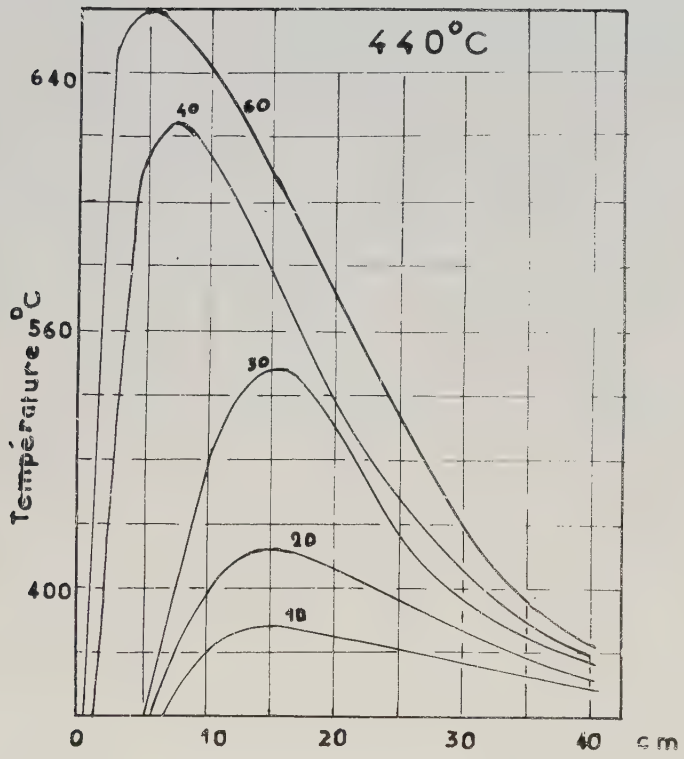
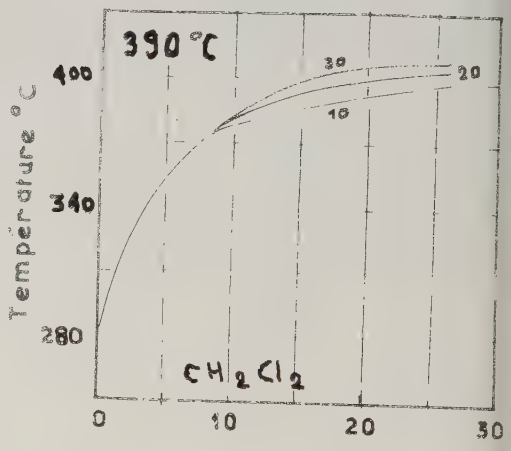


Figure III2



Variation de la fraction molaire de Chlorométhane avec le rapport molaire C





Variation de la température dans le tube de réaction

Débit de méthane : 150 l/hr

Débit de chlore : indiqué sur les courbes

Figure III 3

Figure III.4

Expériences à 235°C, sans oxygène.

$CH_4 + Cl_2$

Numéro de l'essai	Pression (atms)		Rapport molaire	Temps de chauffe (secondes)	Pourcentage de chlore ayant réagi	
	CH_4	Cl_2	CH_4/Cl_2			$K_2.10^3$
122	0,329	0,659	1/2	260	19,3	2,51
121	0,659	0,329	2/1	260	32,8	2,32
123	0,658	0,329	2/1	261	34,6	2,47
	Tube de 358 cm^3. Longueur de 35 cm. Diamètre de 4 cm. Lavage à HNO_3, H_2O					
92	0,334	0,668	1/2	262	17,4	2,18
93	0,668	0,334	2/1	262	33,3	2,31
95	0,668	0,334	2/1	262	41,0	3,01
	Même tube. Lavage à KCl.					
101	0,336	0,672	1/2	264	24,7	3,20
104	0,335	0,670	1/2	265	27,3	3,51
100	0,672	0,336	2/1	264	28,2	
102	0,672	0,336	2/1	265	50,5	3,95
103	0,670	0,335	2/1	266	58,0	4,86
105	0,670	0,335	2/1	265	52,4	4,18
	Tube rempli de verre pilé. Volume de 360cm^3. Longueur de 35cm. Diamètre de 5,5cm					
	CH_3Cl	$CH_3Cl + Cl_2$				
	0,330	0,660	1/2	261	37,2	5,40
	0,660	0,330	2/1	261	60,5	5,39
	0,659	0,330	2/1	261	57,6	4,99

Figure III.4 (fin)

Expériences avec Oxygène

Temp. °C	Pression (atmosphères)			CH_4/Cl_2	% de Cl_2 qui a réagi	Temps chauffe	$K'.10^{-5}$	E d'Activ cal/mole
	CH_4	Cl_2	O_2					
250	0,663	0,331	0,0254	1/2	0,5	255		
	0,662	0,331	0,00259	1/2	5,8	254		
	0,664	0,332	0	1/2	63,9	253		
	0,663	0,331	0	1/2	66,6	255		
275	0,824	0,165	0,0104	1/5	16,2	269	4,16	
	0,658	0,329	0,0103	1/2	19,7	269	2,55	
	0,659	0,330	0,0103	1/2	24,0	269	3,19	
	0,660	0,330	0,0103	1/2	21,0	268	2,75	
	0,330	0,660	0,0103	2/1	58,4	267	5,13	
	0,821	0,164	0,0578	1/5	39,9	271	5,94	
	0,822	0,165	0,0519	1/5	38,7	269	5,72	
	0,657	0,328	0,0520	1/2	54,5	272	4,59	
	0,658	0,329	0,0515	1/2	55,2	270	4,65	
275	0,653	0,327	0,0102	1/2	26,6	269	3,59	
	0,657	0,328	0,00512	1/2	57,1	267	4,95	
	0,657	0,328	0,00512	1/2	57,6	270	4,96	
	0,657	0,328	0,00520	1/2	54,5	272	4,59	
	0,658	0,329	0,00257	1/2	85,1	268	5,55	
265	0,656	0,326	0,0104	1/2	7,5	272	0,91	
275	0,656	0,326	0,0102	1/2	25,9	267	3,49	
275	0,656	0,326	0,0102	1/2	21,7	267	2,85	
275	0,651	0,326	0,0103	1/2	22,0	268	2,93	77,3
275	0,651	0,326	0,0103	1/2	20,7	268	2,73	
285	0,651	0,326	0,0101	1/2	59,6	264	10,64	
225	0,665	0,332	0	1/2	24,0	265	1,56	
235	0,664	0,332	0	1/2	40,6	260	3,02	
235	0,664	0,332	0	1/2	44,2	260	3,38	31,60
235	0,664	0,332	0	1/2	40,3	260	2,99	
245	0,664	0,332	0	1/2	58,6	255	5,21	

Figure III.5.a

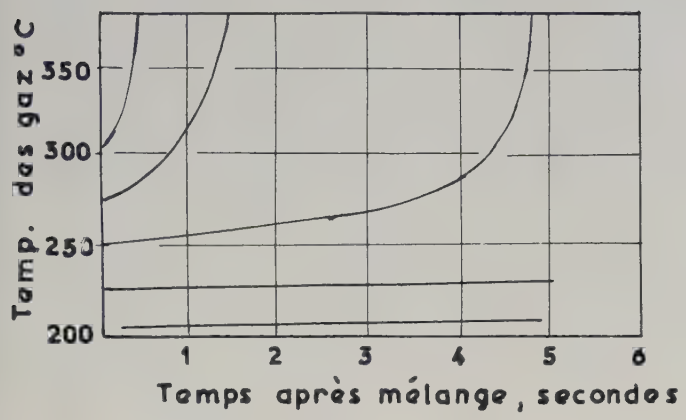


Figure III.5.b

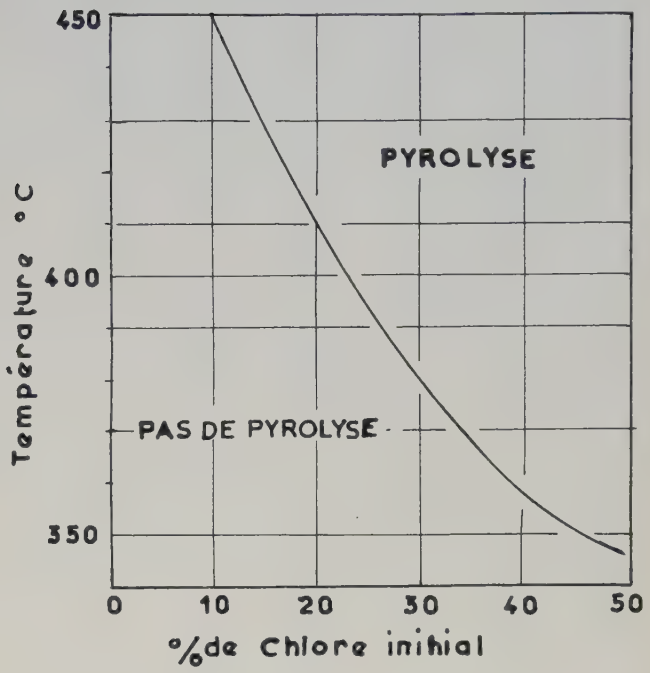
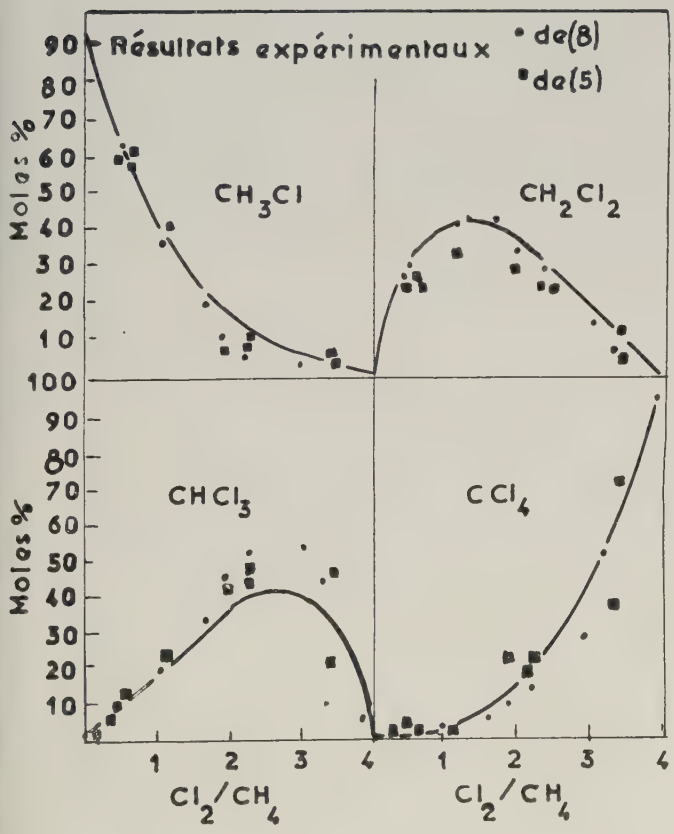
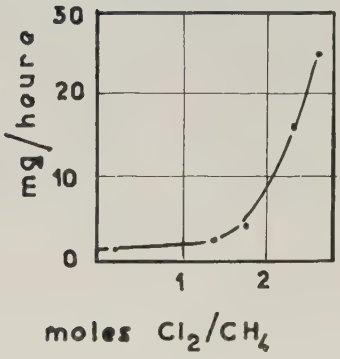


Figure III.6



Position des points expérimentaux par rapport aux courbes calculées

Figure III.7



variation du dépôt de Carbone

Figure III.8.a

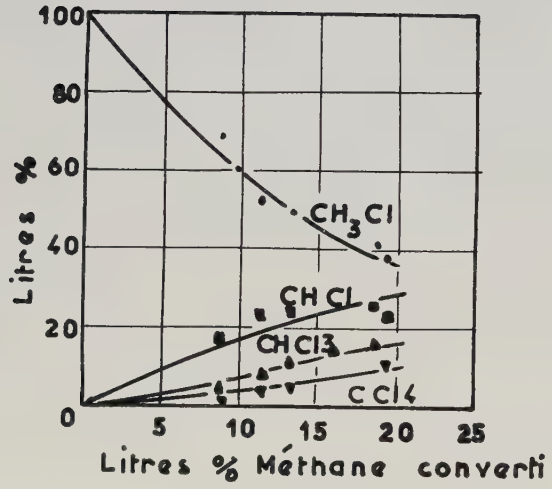
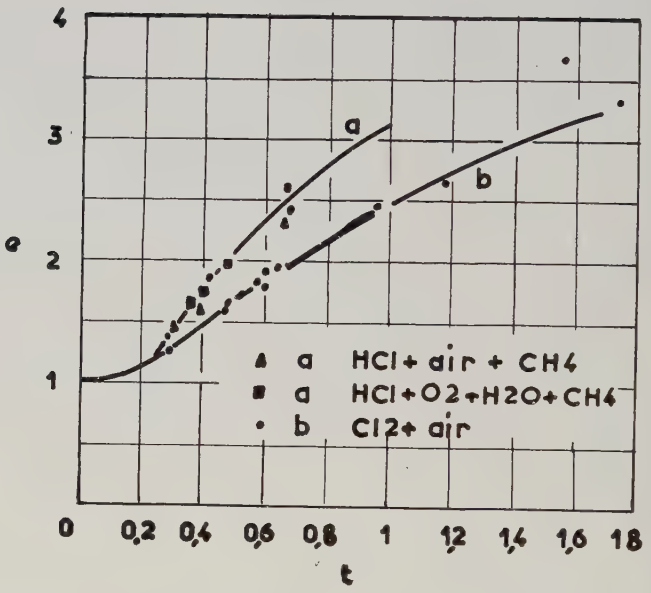
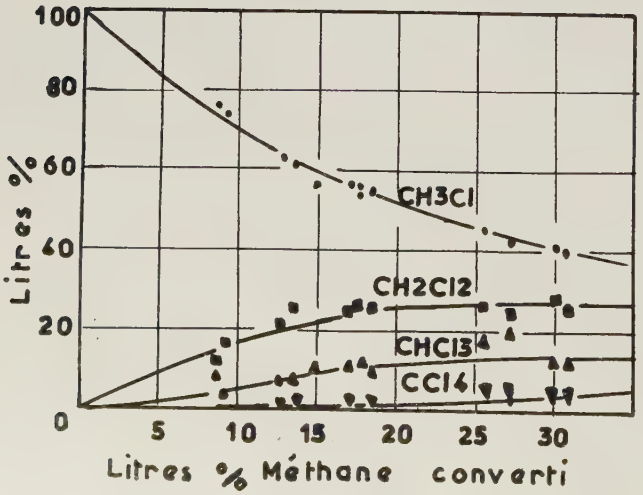


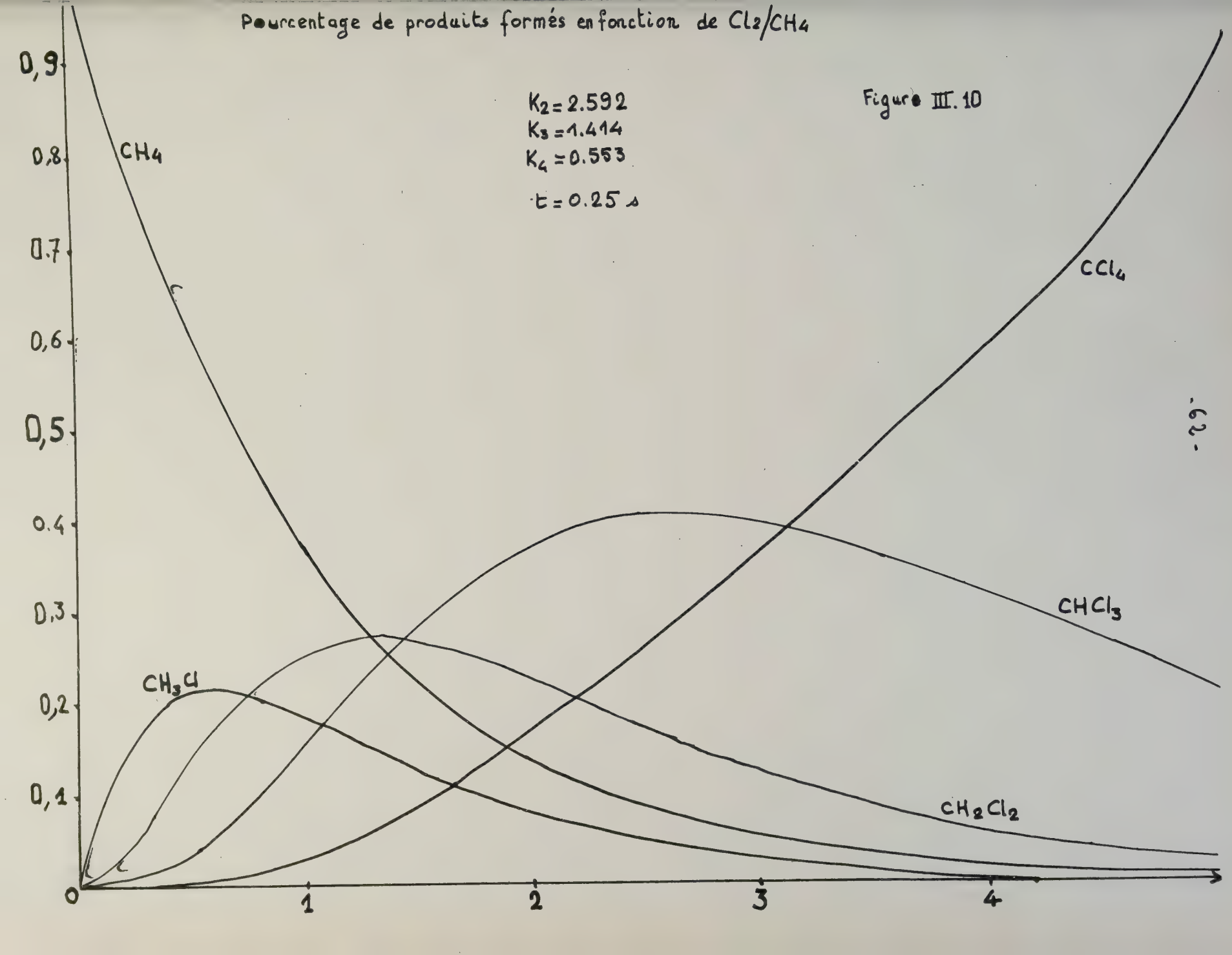
Figure III.9



e, t, θ 33.5

Figure III.8.b




Pourcentage de produits formés en fonction de Cl_2/CH_4
$K_2 = 2.592$
$K_3 = 1.414$
$K_4 = 0.553$
$t = 0.25$ s
Figure III.10
CH_4
CCl_4
$CHCl_3$
CH_3Cl
CH_2Cl_2
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0.4
0,3
0,2
0,1
0
1
2
3
4

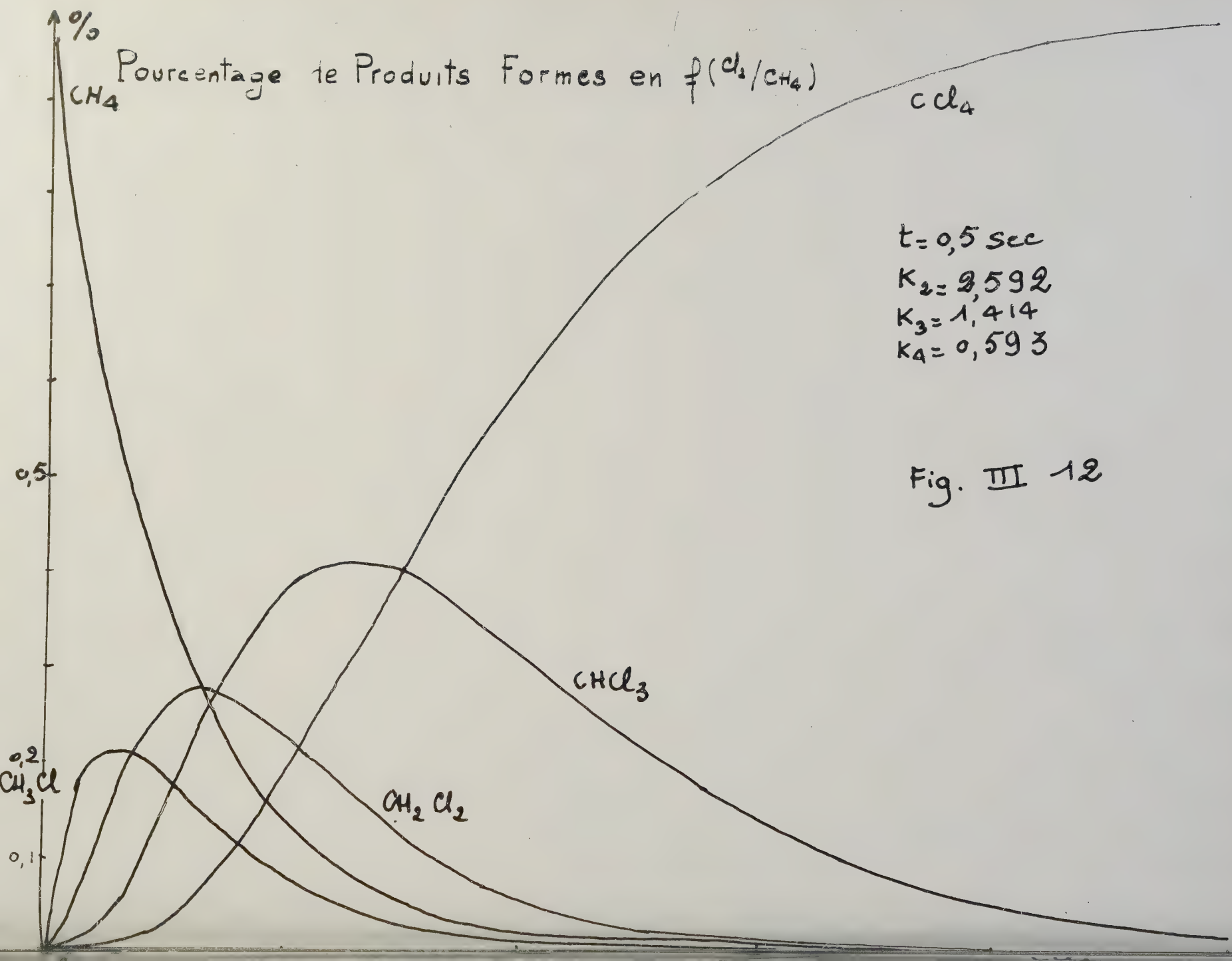

%
Pourcentage de Produits Formes en f(Cl2/CH4)
CH4
CCl4
t = 0,5 sec
K2 = 2,592
K3 = 1,414
K4 = 0,593
0,5
CHCl3
0,2
CH3Cl
CH2Cl2
0,1

Fig. III 12

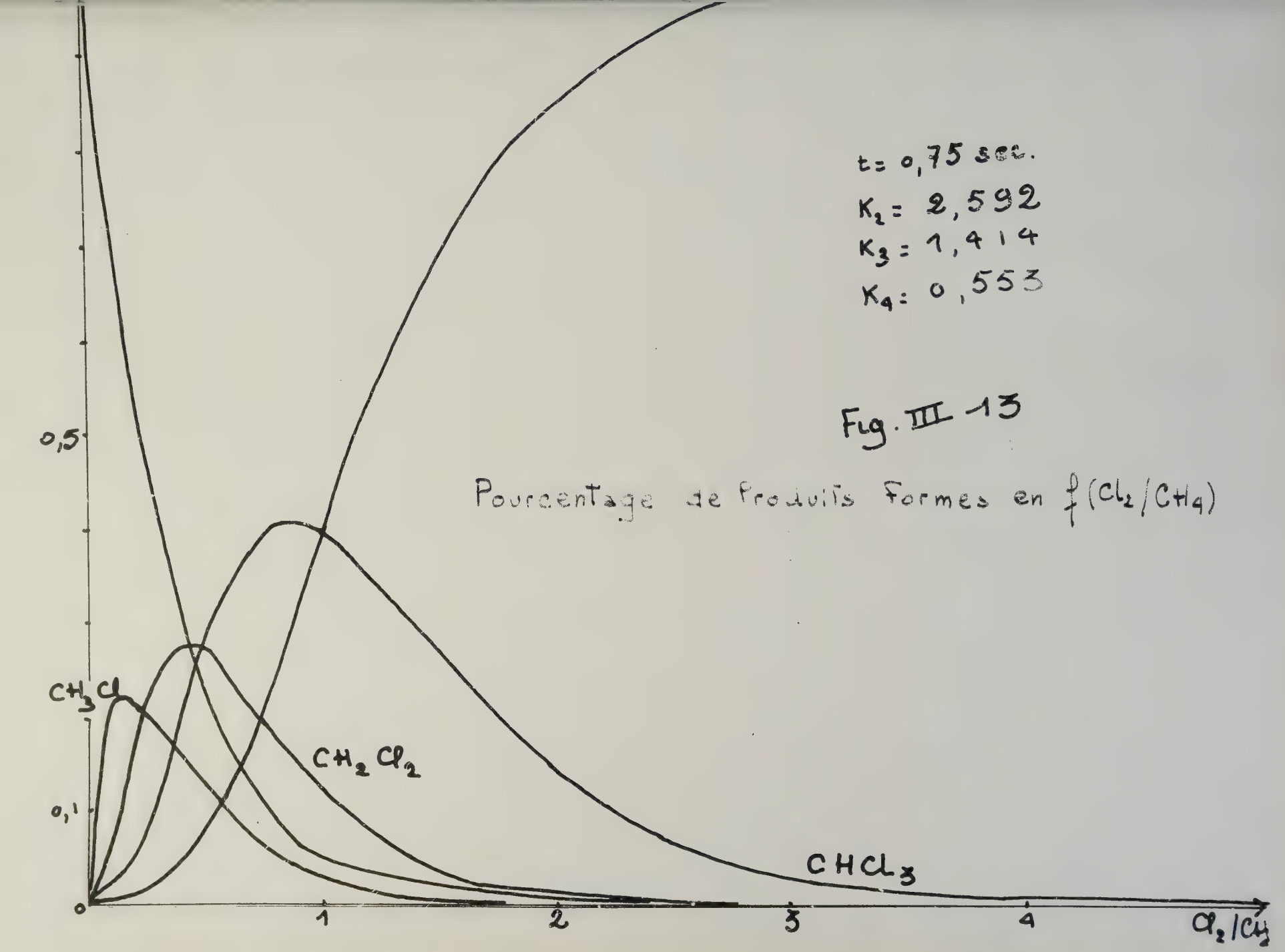


Fig. III-13

Pourcentage de Produits Formés en $f(Cl_2/CH_4)$

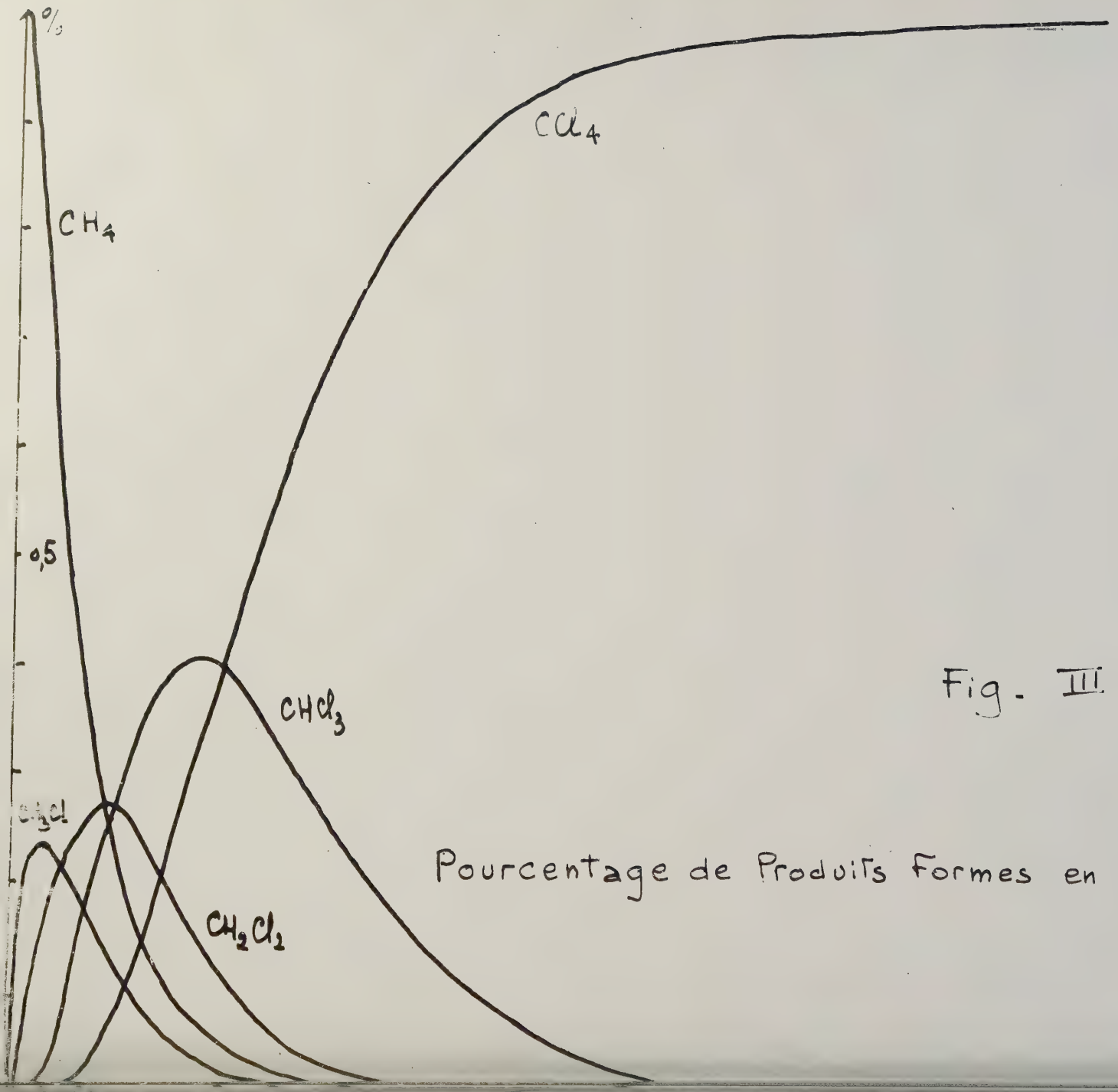
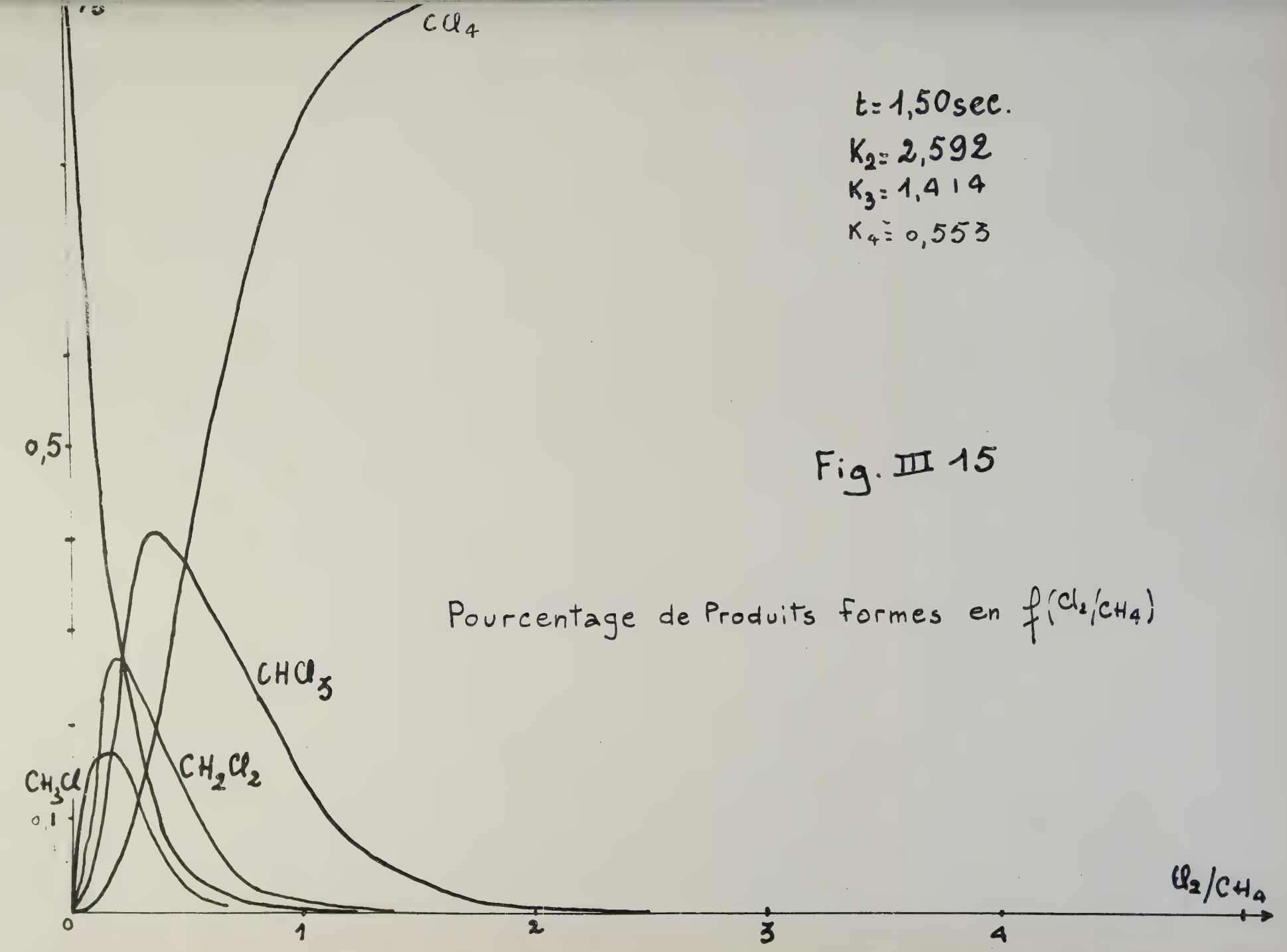


Fig. III . 14

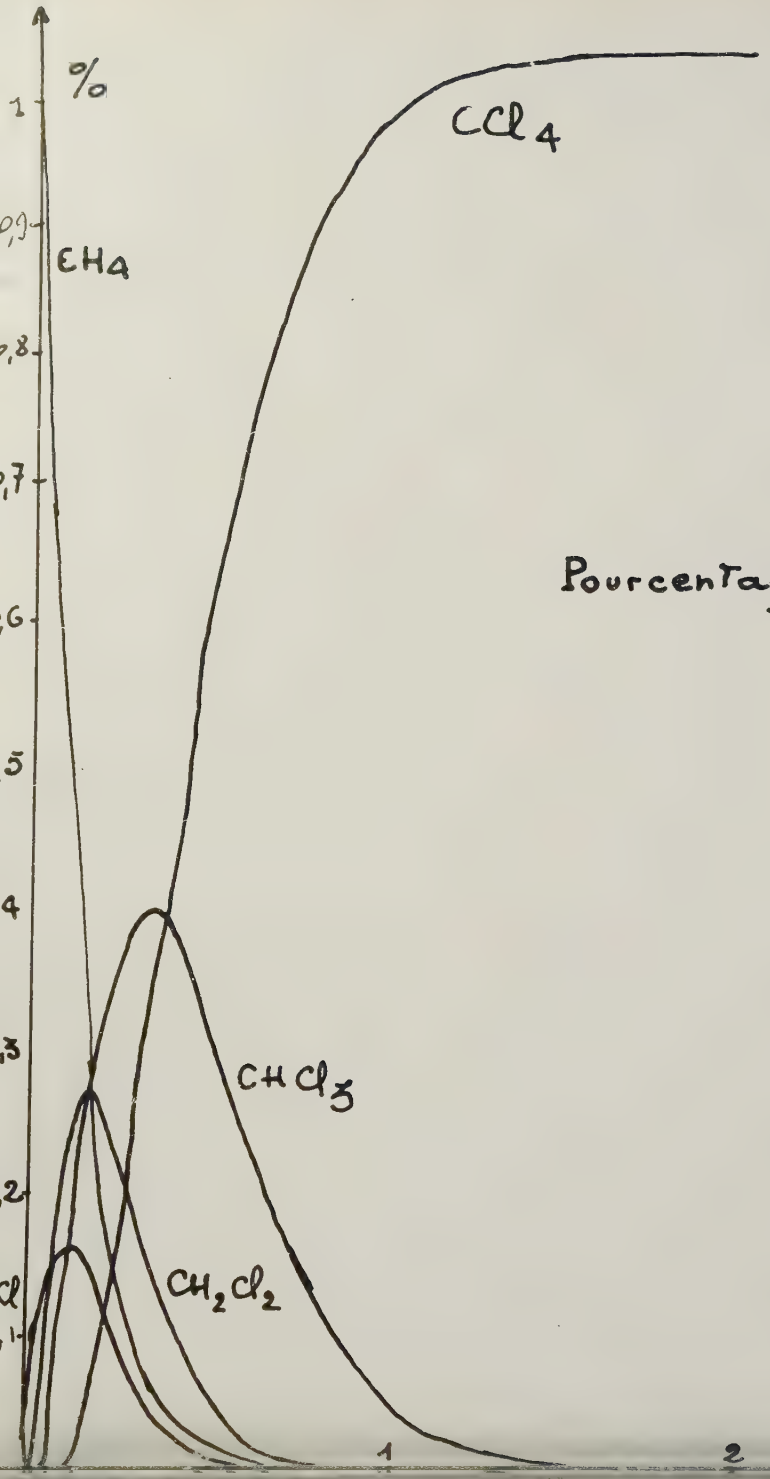
Pourcentage de Produits Formes en $f(Cl_2/CH_4)$



$t = 1,50$ sec.
$K_2 = 2,592$
$K_3 = 1,414$
$K_4 = 0,553$

Fig. III 15

Pourcentage de Produits formes en $f(Cl_2/CH_4)$



t: 2 sec.

$K_2 = 2,592$

$K_3 = 1,414$

$K_4 = 0,553$

Pourcentage de Produits formés en $f(Cl_2/CH_4)$

Fig. III-16

```
    READ 1,YI1,YI2,EPS
  1 FORMAT (F6.4,F4.1,F6.4)
 11 ACCEPT 10, Z1,Z2,Z3,Z4,CL,CH
 10 FORMAT (F6.2,F6.2,F6.2, F6.2,F4.2,F4.2)
    PRINT 20
 20 FORMAT(20H     CALCUL  NATTA
    PRINT 21,Z1,Z2,Z3,Z4
 21 FORMAT (3HZ1=F9.5,3X,3HZ2=F9.5,3X,3HZ3=F9.5,3X,3HZ4=F9.5)
    A=CL/CH
    X4=Z4
    X3=Z3+X4
    X2=Z2+X3
    X1=Z1+X2
    PRINT 48,X1,X2,X3,X4
 48 FORMAT(3HX1=F9.5,5H  X2=F9.5,5H  X3=F9.5,5H  X4=F9.5)
    YI=YI1
    YF=YI2
    Y=YI
    J=1
    I=2
    YA=(A-X1)/A
100 PRINT101, YA  ,A
101 FORMAT (3HYA=F15.8,F15.8)
  6 GO TO (11,16,9,12) ,I
 16 F= (1.+Y*YA/(1.-Y)+ (YA**Y)/(Y-1.) )
    F = F*A - X2
    PRINT 58,F
 58 FORMAT  (4HF16=F15.8)
 42 IF(J-4) 38,41,41
 38 IF ( J-2 )30,33,37
 30 IF (F) 31,3,36
 31 Y= YF
    PRINT 51,Y
 51 FORMAT (4HY31=F15.8)
    J = J+1
    GO TO (11,16, 9, 12) , I
 33 IF (F) 34,3,35
 34 YF = YF+5.
    PRINT52,YF
 52 FORMAT (5HYF34=F15.8)
    Y =YF
    GO TO (11,16, 9, 12) , I
 35 Y=YI
    PRINT 53,Y
 53 FORMAT (4HY35=F15.8)
    J=J+2
    JJ=0
    GO TO (11,16, 9, 12) , I
 36 Y=YF
    PRINT 54,Y
 54 FORMAT (4HY36=F15.8)
    J=J+2
    GO TO (11,16, 9, 12) , I
 37 IF(F) 45,3,39
 45 Y=YI
    PRINT 55,Y
 55 FORMAT (4HY45=F15.8)
    J =J+2
    JJ=1
    GO TO (11,16, 9, 12) , I
 39 YF=YF+5.
    PRINT 56,YF
```

```
 56 FORMAT (5HYF39=F15.8)
    Y=YF
    GO TO (11,16, 9, 12) , I
 41 IF ( JJ-1 ) 7,40,40
 40 F=-F
  7 IF(F)2,3,4
  2 YI=Y
    Y= (YF+Y)/2.
    IF(F+EPS) 6,3,3
  4 YF=Y
    Y=(YI+Y)/2.
    IF(F-EPS)3,3,6
  3 PRINT5,I,Y
  5 FORMAT(2HK(I2,2H)=F15.8)
    YI=YI1
    YF=YI2
    IF(I-3) 29,8,13
 29 AK2=Y
    Y = YI
    J=1
    I=3
  9 F=1.-AK2*Y*YA/((1.-AK2)*(1.-Y))-Y*(YA**AK2)/((AK2-1.)*(AK2-Y))
    F=F-AK2*(YA**Y)/((Y-1.)*(Y-AK2))
    F=A*F-X3
    PRINT 49,F
 49 FORMAT (3HF9=F15.8)
    GO TO 42
  8 AK3=Y
    Y = YI
    J=1
    I=4
 12 F=1.+AK2*AK3*Y*YA/((1.-AK2)*(1.-AK3)*(1.-Y  ))
    F=F+AK3*Y*(YA**AK2)/((AK2-1.)*(AK2-AK3)*(AK2-Y))
    F=F+AK2*Y*(YA**AK3)/((AK3-1.)*(AK3-AK2)*(AK3-Y))
    F=F + AK2*AK3*(YA**Y)/((Y-1.)*(Y-AK2)*(Y-AK3))
    F=A*F-X4
    PRINT 57,F
 57 FORMAT (4HF12=F15.8)
    GO TO 42
 13 AK4=Y
    GO TO 11
    END
```

Calcul des Constantes de Vitesse Relatives par la méthode de NATTA

(FORTRAN I.B.M. 1620)

Figure III.17

```
72 READ 70,  AK2,AK3,AK4
70 FORMAT (F12.8,F12.8,F12.8)
71 FORMAT (3HK2=F13.8,3X,3HK3=F13.8,3X,3HK4=F13.8)
   PRINT 71, AK2,AK3,AK4
   ACCEPT 18,DB,AP,DIT,DF,AIT
18 FORMAT (F4.2,F4.2,F4.2,F5.2,F4.2)
17 B=0.
15 P=-4.*B*AIT
   X1=1.-EXP(P)
   X1=AP*X1
   Z0=1.-X1
   YA = (AP-X1)/AP
   X2= (1.+AK2*YA/(1.-AK2)+(YA**AK2)/(AK2-1.))
   X2=X2*AP
   Z1=X1-X2
   X3=1.-AK2*AK3*YA/((1.-AK2)*(1.-AK3))
   X3=X3-AK3*(YA**AK2)/((AK2-1.)*(AK2-AK3))
   X3=X3-AK2*(YA**AK3)/((AK3-1.)*(AK3-AK2))
   X3=X3*AP
   Z2=X2-X3
   X4= 1.+AK2*AK3*AK4*YA/((1.-AK2)*(1.-AK3)*(1.-AK4))
   X4=X4+ AK3*AK4*(YA**AK2)/((AK2-1.)*(AK2-AK3)*(AK2-AK4))
   X4=X4+ AK2*AK4*(YA**AK3)/((AK3-1.)*(AK3-AK2)*(AK3-AK4))
   X4=X4+  AK2*AK3*(YA**AK4)/((AK4-1.)*(AK4-AK2)*(AK4-AK3))
   X4=X4*AP
   Z3=X3-X4
   Z4=X4
   PRINT 14,Z0,Z1,Z2,Z3,Z4
14 FORMAT(3HZ0=F7.3,3X,3HZ1=F7.3,3X,3HZ2=F7.3,3X,3HZ3=F7.3,3HZ4=F7.3)
   BC=B/AP
   Z=Z1+Z2+Z3+Z4
   IF (B) 60,61,60
61 V1=0.
   V2=0.
   V3=0.
   V4=0.
   GO TO 62
60 V1=Z1/Z
   V2=Z2/Z
   V3=Z3/Z
   V4=Z4/Z
   IF (V4-1.) 62,19,19
62 PRINT 50,V1,V2,V3,V4
50 FORMAT (6HCH3CL=F5.3,3X,7HCH2CL2=F5.3,3X,6HCHCL6=F5.3,5HCCL4=F5.3)
   PRINT 24,AIT,BC
24 FORMAT(4HTPS=F5.2,8HCL2/CH4=F7.3 /)
   B=B+DB
   IF(B-5.)15,19,19
19 AIT=AIT+DIT
   IF (AIT-DF) 17,17,72
   END
```

Calcul des Fractions molaires de CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 formés en fonction du rapport molaire Cl_2/CH_4, à l'aide des équations de NATTA.

FORTRAN I.B.M. 1620

Figure III.18

Méthode de FUOSS

Figure III.19

```
      READ 1,YI1,YI2,EPS,EP
    1 FORMAT(F6.4,F4.1,F6.4,F10.8)
      PRINT 20
   11 ACCEPT 10,Z1,Z2,Z3,Z4,CH
   10 FORMAT(F6.2,F6.2,F6.2,F6.2,F5.3)
   20 FORMAT(20H     CALCUL  FUOSS                    )
      Z1=Z1*CH/100.
      Z2=Z2*CH/200.
      Z3=Z3*CH/300.
      Z4=Z4*CH/400.
      Z0=1.-Z1-Z2-Z3-Z4
      PRINT 21,Z1,Z2,Z3,Z4,Z0
   21 FORMAT(3HZ1=F7.3,3X,3HZ2=F7.3,3X,3HZ3=F7.3,3X,3HZ4=F7.3,3HZ0=F7.3)
      W=-Z0*LOG(Z0)-Z1
      K=1
   24 Z=W*W
      IF (Z-EP)22,22,23
   22 GO TO (61,63,67,69,74,81,83,88,90,193,195,97),K
   23 GO TO (62,64,100,68,75,82,84,89,91,194,196,98 ),K
   61 A=1.
      GO TO 66
   62 YI=YI1
      YF=YI2
      Y=YI
      J=1
      I=1
    6 GO TO (16,9,12,85,92,99,103,171 ),I
   16 F = Z0*((Z0**(Y-1.))-1.)/(1.-Y)    -Z1
      PRINT 150,F
  150 FORMAT (4HF16=F15.8)
   42 IF(J-4)38,41,41
   38 IF(J-2)30,33,37
   30 IF(F)31,3,36
   31 Y=YF
      PRINT 51,Y
   51 FORMAT (4HY31=F15.8)
      J=J+1
      GO TO (16,9,12,85,92,99,103,171 ),I
   33 IF(F)34,3,35
   34 YF=YF+5.
      PRINT 52,YF
   52 FORMAT (5HYF34=F15.8)
      Y=YF
      GO TO (16,9,12,85,92,99,103,171 ),I
   35 Y=YI
      PRINT 53,Y
   53 FORMAT (4HY35=F15.8)
      J=J+2
      JJ=0
      GO TO (16,9,12,85,92,99,103,171 ),I
   36 Y=YF
      PRINT 54,Y
   54 FORMAT(4HY36=F15.8)
      J=J+2
      GO TO (16,9,12,85,92,99,103,171 ),I
   37 IF(F)45,3,39
   45 Y=YI
      PRINT 55,Y
   55 FORMAT(4HY45=F15.8)
      J=J+2
      JJ=1
      GO TO (16,9,12,85,92,99,103,171 ),I
```

```
 39 YF=YF+5.
    PRINT 56,YF
 56 FORMAT (5HYF39=F15.8)
    Y=YF
    GO TO (16,9,12,85,92,99,103,171 ),I
 41 IF(JJ-1)7,40,40
 40 F=-F
  7 IF(F)2,3,4
  2 YI=Y
    Y=(YF+Y)/2.
    IF(F+FPS)6,3,3
  4 YF=Y
    Y=(YI+Y)/2.
    IF(F-FPS)3,3,6
  3 YI=YI1
    YF=YI2
    IF(I-2)29,8,13
 29 A=Y
    C=A/(1.-A)
    D=C/A
    P=A-1.
    W  = C*Z0*(LOG(Z0)+D*((Z0**P)-1.))  -Z2
    GO TO 65
 66 W=Z0*LOG(Z0)*LOG(Z0)/2.  -Z2
 65 K=2
    GO TO 24
 63 B=1.
    IF(A-1.) 87,73,87
 64 IF (A-1.) 164,163,164
163 Y=YI
    J=1
    I=8
171 F=(Z0*(LOG(Z0)-(1.-(Z0**(Y-1.)))  / (1.-Y))/(1.-Y) ) -Z2
    GO TO 42
105 B=Y
    GO TO 42
106 B=Y
    F=1./(1.-B)
    Q=B-1.
    GO TO 76
164 W= C*Z0*(D-(Z0**P)*(D+LOG(Z0)))  -Z2
100 K=3
    GO TO 24
 67 B=A
    W=C*C*Z0*(D-LOG(Z0)- (Z0**P)*(D+LOG(Z0)))  - Z3
    K=4
    GO TO 24
 69 G=1.
    GO TO 101
 68 Y=YI
    J=1
    I=7
103 F=  (Z0**P)*(LOG(Z0)-1./(A-Y))/(A-Y)+D*(Z0**P/(A-Y)-1./(1.-Y))
    F= A*C*Z0*F + A*A/((A-Y)*(A-Y)*(1.-Y))  - Z3
    GO TO 42
 95 IF (I-8)  104,105,106
    GO TO 101                                          PAGE II
100 Y=YI
    J=1
    I=2
  9 F=((Z0**(Y-1.))/((A-Y)*(1.-Y))+1./((1.-A)*(1.-Y)))
```

```
      F=(F-(Z0**P)/((A-Y)*(1.-A)))*A*Z0-Z2
      PRINT 151,F
  151 FORMAT (4HF 9=F15.8)
      GO TO 42
    8 B=Y
      Q=B-1.
      F=1./(1.-B)
      GO TO 86
   73 W= -Z0*LOG(Z0)*LOG(Z0)*LOG(Z0)/6. - Z3
      K=5
      GO TO 24
   74 G=1.
      GO TO 101
   75 Y=YI
      J=1
      I=3
   12 F= (LOG(Z0)/(1.-Y)-1./((1.-Y)*(1.-Y))-Z0*LOG(Z0)*LOG(Z0)/2.)
      F= (F+Z0**(Y-1.)/((1.-Y)*(1.-Y)))*(Z0/(1.-Y)) - Z3
      GO TO 42
   13 IF (I-4) 78,79,80
   78 G=Y
      GO TO 101
   76 W=B*F*F*Z0*(2.*F*(1.-Z0**Q)-LOG(Z0)*(1.+Z0**Q))- Z3
      K=6
      GO TO 24
   81 G=B
      GO TO 101
   82 W=B*F*Z0*(F*(LOG(Z0)+F*(Z0**Q))- LOG(Z0)*LOG(Z0)/2.-F*F)  -Z3
      K=7
      GO TO 24
   83 G=1.
      GO TO 101
   84 J=1
      Y=YI
      I=4
   85 F=(1./(1.-Y))*(LOG(Z0)-1./(1.-Y))-F*(1./(1.-Y)-(1./(B-Y))*(Z0**Q))
      F= -B*F*Z0*F  +B*(Z0**Y)/((1.-Y)*(1.-Y)*(B-Y))  -Z3
      GO TO 42
   79 G=Y
      GO TO 101
   87 W=C*Z0*(2.*D*(1.-Z0**P)-LOG(Z0)*(1.+Z0**P))  - Z3
      K=8
      GO TO 24
   88 G=A
      GO TO 101
   89 W=-C*Z0*(LOG(Z0)*LOG(Z0)/2.+D*(-D*(Z0**P)-LOG(Z0))+D*D) -Z3
      K=9
      GO TO 24
   90 G=1.
      GO TO 101
   91 J=1
      Y=YI
      I=5
   92 F= (LOG(Z0)-1./(1.-Y))/(1.-Y)+D*(( Z0**P)/(A-Y)-1./(1.-Y))*(-C)*Z0
      F=F+A*(Z0**Y)/((1.-Y)*(1.-Y)*(A-Y)) -Z3
      GO TO 42
   80 IF(I-6)  93,94,95
   93 G=Y                                                    PAGE III
      GO TO 101
   86 S=1./(A-B)
      W=A*B*Z0*((Z0**Q)*S*E*E-LOG(Z0)*D*F-(Z0**P))*S*D*D
```

```
      W=(W-(A+B-2.)*D*D*F*F*A*B*Z0)-Z3
      K=10
      GO TO 24
  193 G=1.
      GO TO 101
  194 W=((Z0**Q)*LOG(Z0)*S*F-D*E*E-(Z0**P) *S*S*D)
      W=-(W-(2.*B-A-1.)*(Z0**Q)*S*S*E*E)*A*B*Z0 -Z3
      K=11
      GO TO 24
  195 G=B
      GO TO 101
  196 W= D*D*F-Z0**Q*S*S*F +(Z0**P)*LOG(Z0)*S*D
      W=-A*B*Z0*W +(Z0**A)*A*B*(2.*A-B-1.)*S*S*D*D  - Z3
      K=12
      GO TO 24
   97 G=A
      GO TO 101
   98 Y=Y1
      J=1
      I=6
   99 F=(Z0**P)*S*D/(A -Y)+(Z0**(Y-1.))  /((1.-Y)*(B-Y)*(A-Y))
      F=A*B*Z0*(F-(Z0**Q)*S*F/(B-Y)-D*F/(1.-Y))-Z3
      PRINT 152,F
  152 FORMAT (4HF99=F15.8)
      GO TO 42
   94 G=Y
  101 PRINT 102,A,B,G
  102 FORMAT (6H ALFA=F8.4,8H   BETA=F8.4,8H   GAMA=F8.4)
      GO TO 11
      END
```

PAGE IV

Calcul des Probabilités de Réaction

Dichotomie

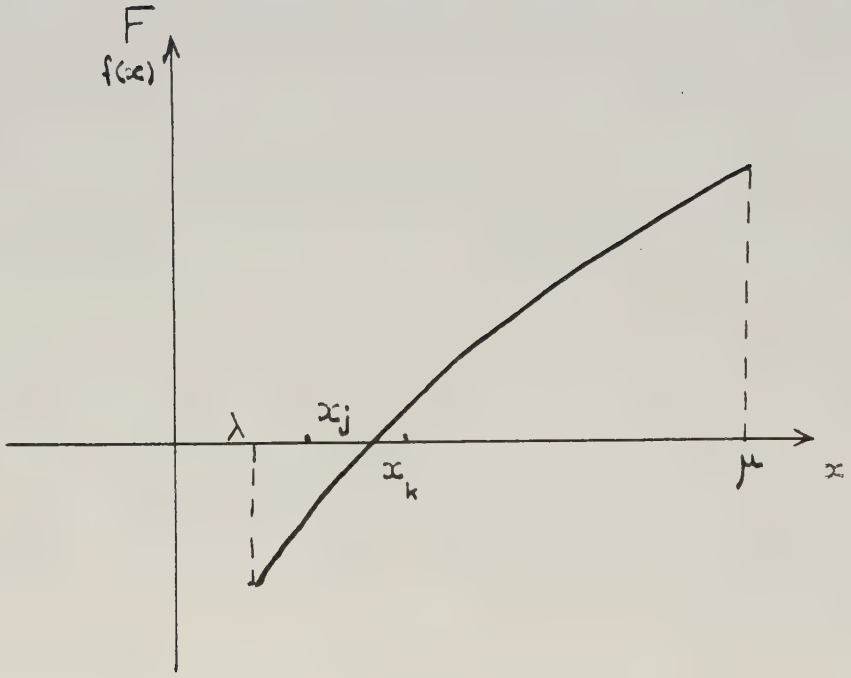


Figure III.20

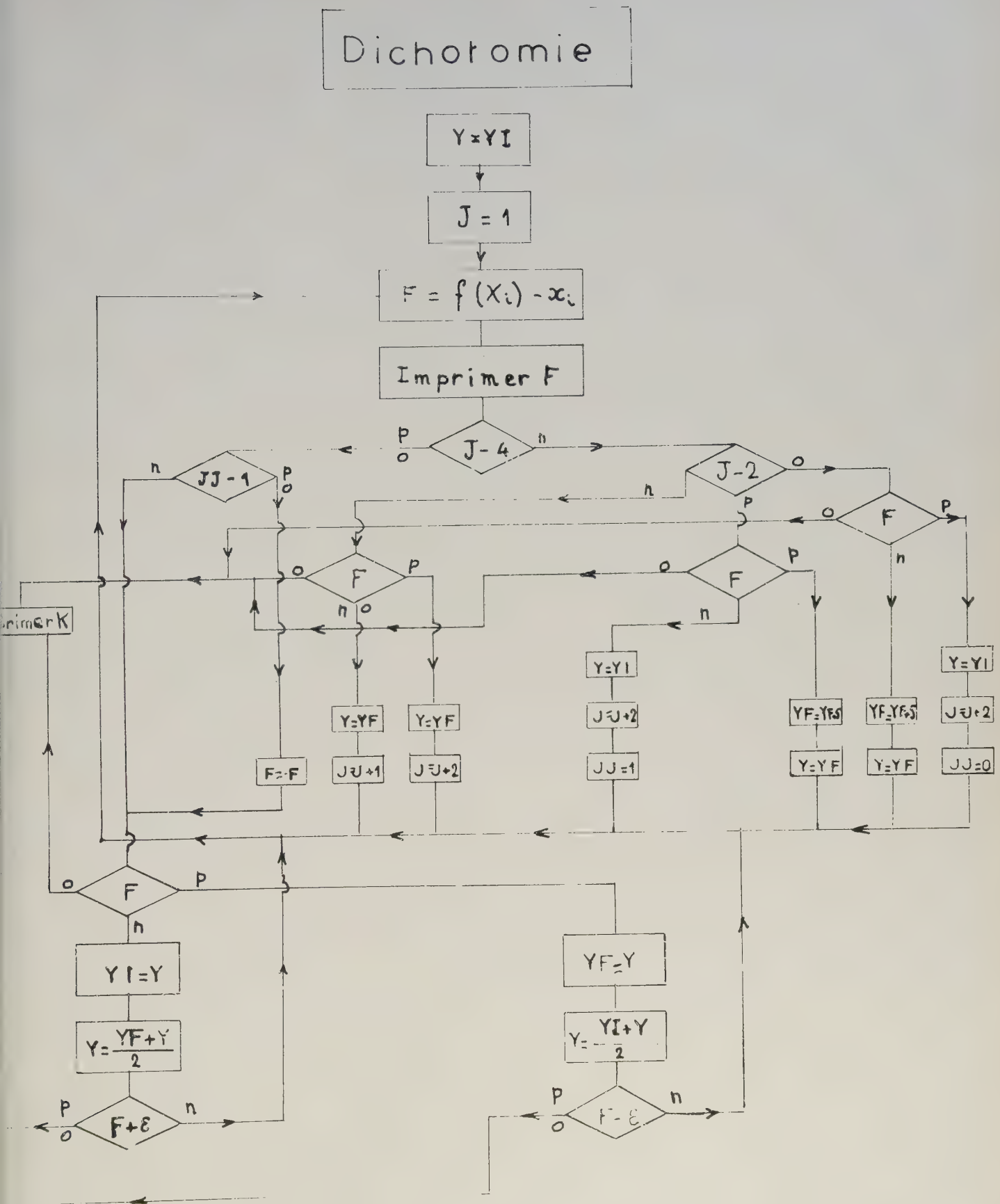


Figure III 21

Calcul

des Constantes de Vitesse Relatives

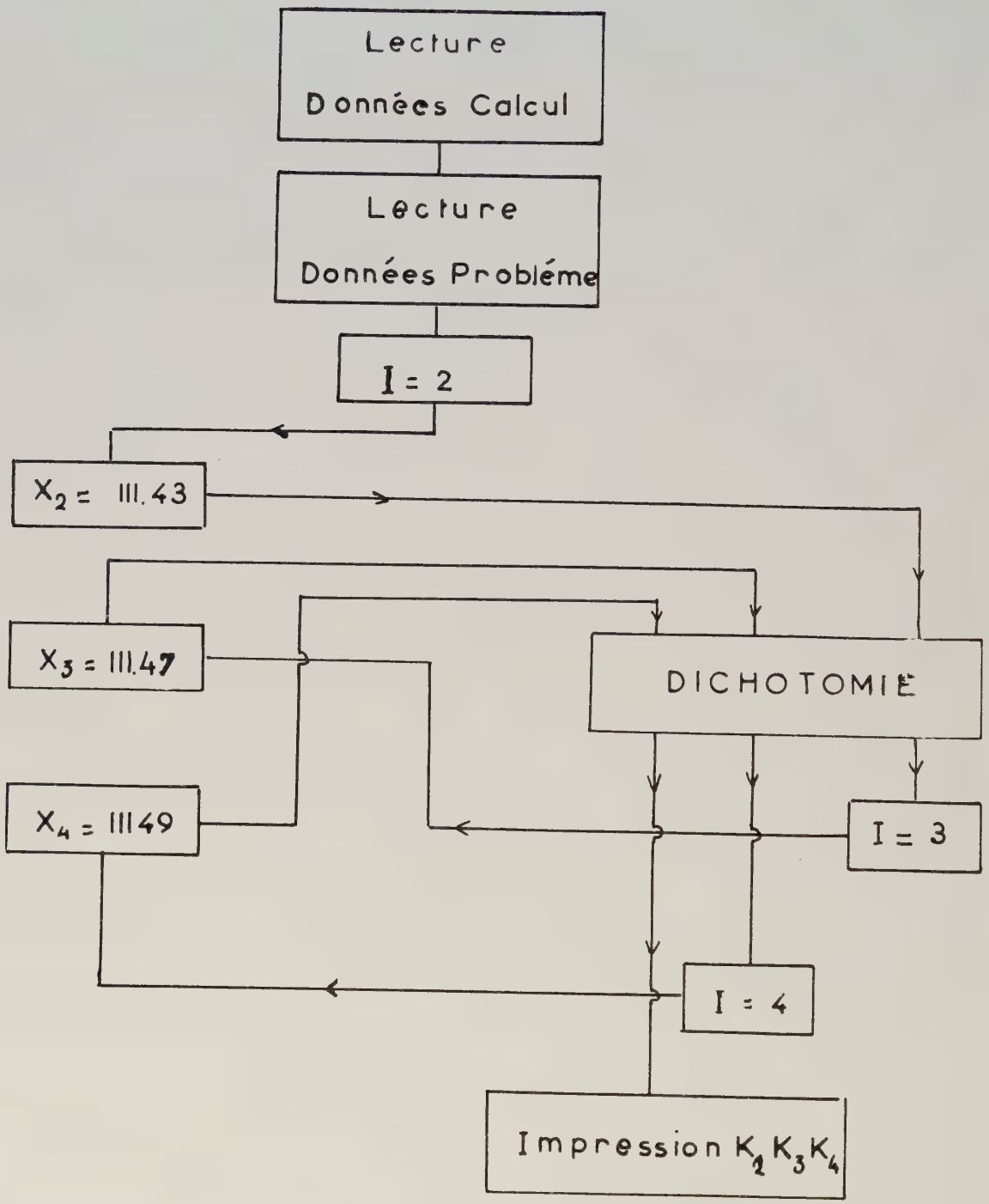


Figure III22

gure III.23

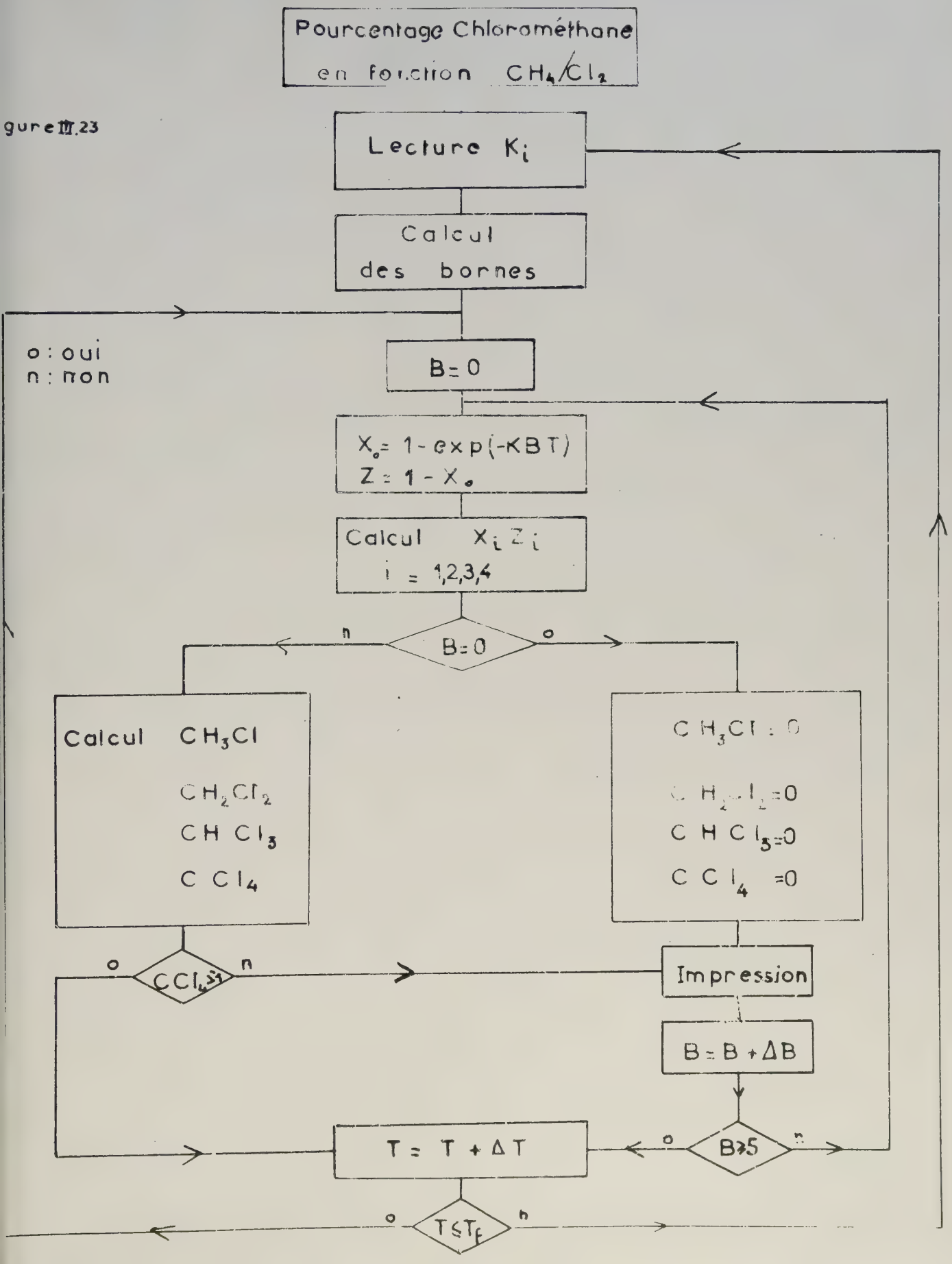

Pourcentage Chloraméthane
en fonction CH_4/Cl_2
Lecture K_i
Calcul
des bornes
o : oui
n : non
B=0
$X_o = 1 - exp(-KBT)$
$Z = 1 - X_o$
Calcul $X_i Z_i$
$i = 1,2,3,4$
B=0
n
o
Calcul CH_3Cl
CH_2Cl_2
$CHCl_3$
CCl_4
$CH_3Cl = 0$
$CH_2Cl_2 = 0$
$CHCl_3 = 0$
$CCl_4 = 0$
$CCl_4 \geq 3$
o
n
Impression
$B = B + \Delta B$
$B \geq 5$
o
n
$T = T + \Delta T$
$T \leq T_f$
o
n

Schéma de Recherche des Probabilités de Réaction

a, b, c

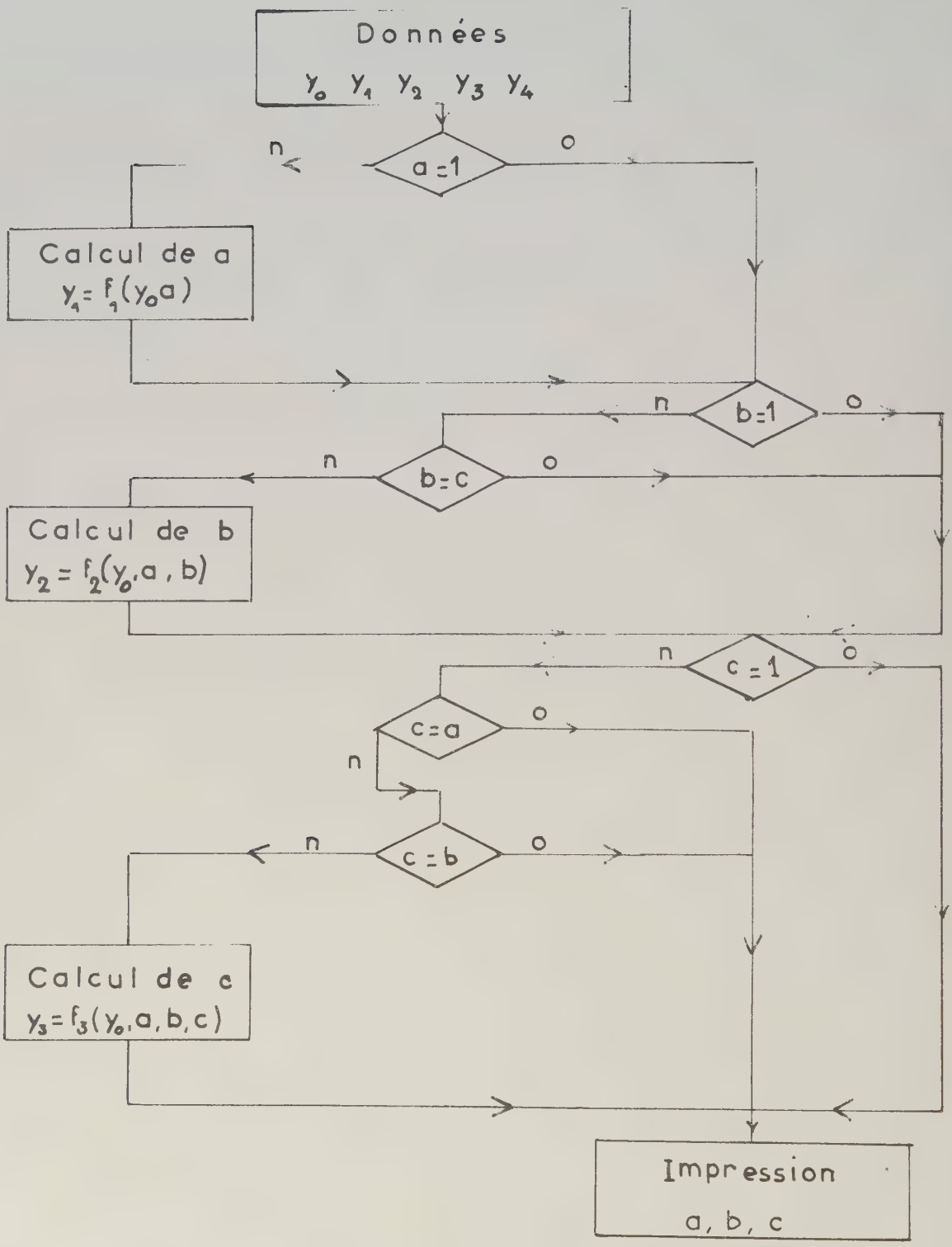


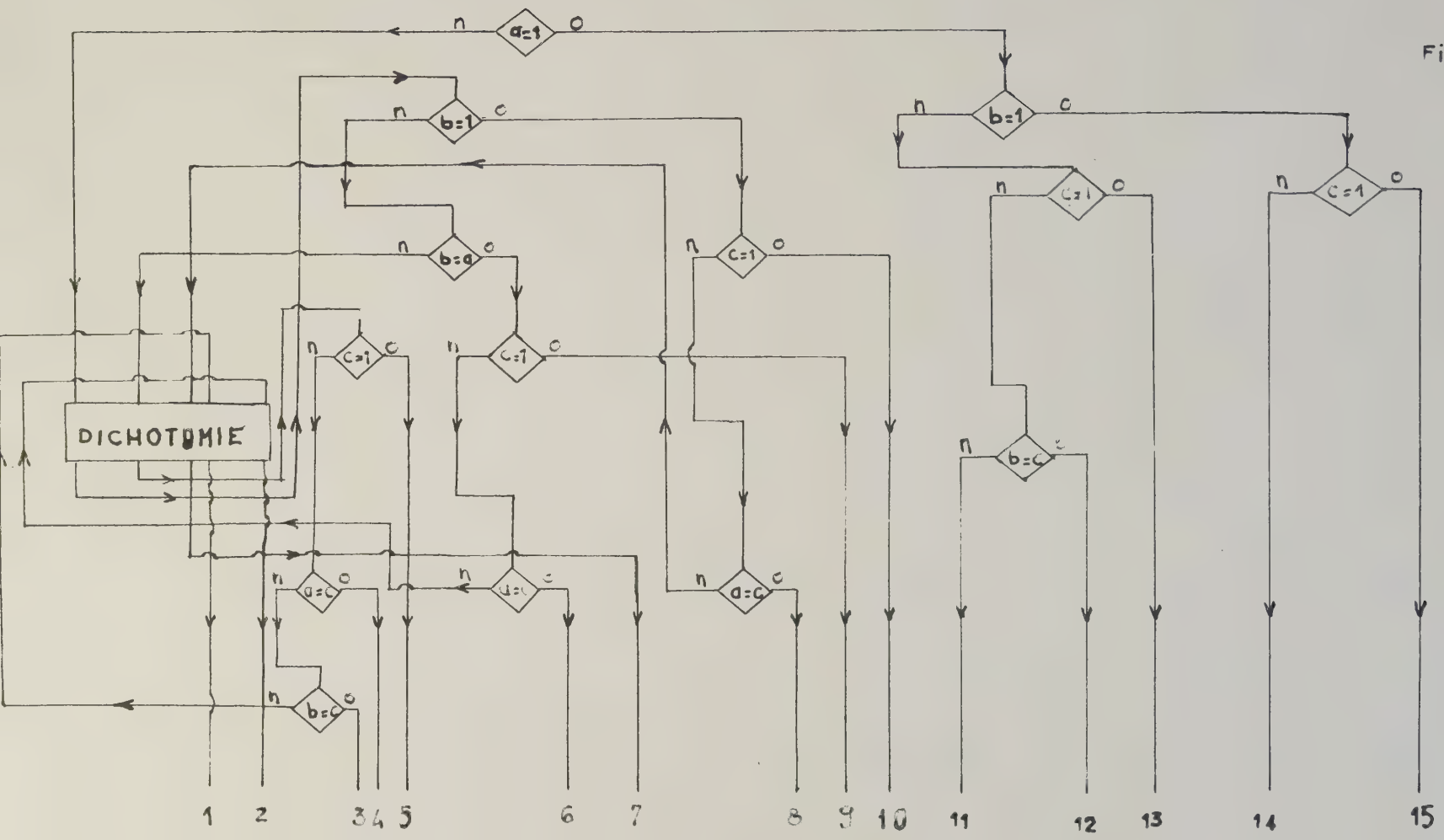
Figure III 24

n: non

o: oui

Recherche des Probabilités de Réaction

Figure III 25



n: non o: oui

1 a,b,c quelconques	4 a = c	7 a = c	b = 1	10 b = 1	c = 1	13	a = c = 1
2 b = a	5 c = 1	8 b = 1		11 a = 1		14	a = 1 = 1
3 b = c	6 a = c = b	9 b = d	c = 1	12 a = 1	b = c	15	a = b = c = 1

Figure III.26

Cl_2/CH_4	a_1	b_1	c_1
0,213	1,072	1,072	1,072
0,5	2,783	1,945	1,546
1,1	2,954	1,640	0,738
1,68	3,683	1,437	0,364
1,98	5,273	1,919	0,440
3,18	7,718	1,904	0,452
3,02	7,031	2,135	0,528
3,31	15,468	4,07	0,801
3,88	12,08	8,17	5,62

CHAPITRE IV

MISE AU POINT DU CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE

IV.I MISE AU POINT DU CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE

IV.I.I Introduction

Nous avons rencontré, en étudiant les équations cinétiques proposées par quelques auteurs (2), (19), quelques difficultés. Le problème était simplifié à l'aide d'hypothèses initiales et les méthodes proposées permettaient d'arriver à un résultat simple. D'autre part les schémas initiaux correspondaient à la quadruple substitution qui nous intéresse. Ces deux raisons nous ont conduit à étudier de plus près les calculs exposés dans ces deux articles. Une troisième raison nous a également influencés : les calculs aboutissent à des équations intégrées et le fait que l'intégration ait pu être effectuée entre pour beaucoup dans cette étude. En effet, l'intégration est a priori difficile et nous désirions savoir comment ces auteurs y étaient parvenus.

Les deux méthodes n'ont pas donné les résultats escomptés et nous ne sommes pas parvenus à obtenir des constantes de vitesse proches de la réalité en partant de données expérimentales de la littérature. Le nombre peu élevé de ces sources y est certainement pour beaucoup.

Au lieu de chercher à obtenir un résultat meilleur, nous avons préféré reprendre le problème à la base. Plusieurs raisons nous ont décidé :

D'abord nous avons le moyen de travailler sur une calculatrice électronique ce qui élimine l'obstacle d'une équation différentielle et même d'un système différentiel inintégrable. Il existe en effet des méthodes d'analyse numérique qui permettent de calculer les fonctions inconnues en fonction de la variable avec une précision quelconque, à partir des conditions initiales.

Nous désirons d'autre part, une méthode qui soit la plus générale possible. Ce souci de généralité conduit à des équations compliquées puisqu'on ne fait aucune hypothèse sur les paramètres. Puisque nous pouvons résoudre n'importe quel système ceci n'est donc pas une difficulté.

IV.1.2 Etude du système différentiel

Nous partirons du schéma représentant le plus simplement possible la suite des réactions :

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\,H$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + Cl\,H$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CH\,Cl_3 + Cl\,H$$
$$CH\,Cl_3 + Cl_2 \longrightarrow C\,Cl_4 + Cl\,H$$

Nous appellerons K_1, K_2, K_3, K_4 les constantes de vitesse des réactions précédentes dans l'ordre où elles sont écrites.*

Puis a le nombre de molécules de CH_4 initial

b " Cl_2 "

x de CH_4 transformé

y de Cl_2 consommé

y_1 le nombre de molécules de CH_3Cl formé

y_2 " CH_2Cl_2 "

y_3 " $CH\,Cl_3$ "

y_4 " $C\,Cl_4$ "

Dans ces conditions (a - x) représente le nombre de molécules de CH_4 restant,

et (b - y) représente le nombre de molécules de Cl_2 restant.

Ecrivons les relations donnant les vitesses de disparition des corps et les vitesses d'apparition. D'après les hypothèses précédentes on peut écrire les quantités de corps restant après chaque réaction :

* On admettra, dans toute la suite, qu'il n'y a pas de différence entre k et K.

IV.(1) $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{k_1} CH_3Cl + Cl\,H$

$a - x \quad b - y \qquad\qquad y_1$

IV.(2) $CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{k_2} CH_2Cl_2 + Cl\,H$

$y_1 \quad b - y \qquad\qquad y_2$

IV.(3) $CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{k_3} CH\,Cl_3 + Cl\,H$

$y_2 \quad b - y \qquad\qquad y_3$

IV.(4) $CH\,Cl_3 + Cl_2 \xrightarrow{k_4} C\,Cl_4 + Cl\,H$

$y_3 \quad b - y \qquad\qquad y_4$

d'où les vitesses de disparition de

CH_4	$k_1 (a - x) (b - y)$	d'après IV.(1)
CH_3Cl	$k_2 y_1 (b - y)$	d'après IV.(2)
CH_2Cl_2	$k_3 y_2 (b - y)$	d'après IV.(3)
$CH\,Cl_3$	$k_4 y_3 (b - y)$	d'après IV.(4)
$C\,Cl_4$	o	: puisque le tétra chlorure de carbone ne réagit pas.

puis les vitesses d'apparition de :

CH_4	o	
CH_3Cl	$k_1 (a - x) (b - y)$	d'après IV.(1)
CH_2Cl_2	$k_2 y_1 (b - y)$	d'après IV.(2)
$CH\,Cl_3$	$k_3 k_2 (b - y)$	d'après IV.(3)
$C\,Cl_4$	$k_4 y_3 (b - y)$	d'après IV.(4)

La vitesse de diaparition du méthane est donc donnée par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) (b - y)$$

puisque x représente le nombre de molécules de CH_4 transformé.

Les vitesses de chaque réaction, différence des vitesses d'apparition et de disparition sont alors :

$$\frac{dy_1}{dt} = K_1 (a - x) (b - y) - k_2 y_1 (b - y)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = K_2 y_1 (b - y) - k_3 y_2 (b - y)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = K_3 y_2 (b - y) - k_4 y_2 (b - y)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = K_4 y_3 (b - y)$$

Ces cinq relations sont les équations les plus générales possible décrivant le schéma précédent, en supposant toutefois que l'ordre est égal à la molécularité. Le programme a été ultérieurement conçu (§ IV.2.7.4) pour étudier le cas général : n équations
p paramètres

Le problème est alors le suivant : connaissant n valeurs expérimentales de : a, b, y, t, x (paramètres d'entrée)
x, y_1, y_2, y_3, y_4 (paramètres de sortie)
il s'agit de déterminer les valeurs de K_1, K_2, K_3, K_4.

IV.1.3 Résolution du système différentiel

Les variables sont définies sous la forme d'un système différentiel et il semble qu'il soit difficile à intégrer. Nous devrons employer une première méthode approchée pour intégrer le système. D'autre part, comme nous ne connaissons pas la forme explicite des différentes fonctions, puisque nous ne pouvons intégrer le système, nous ne pouvons pas calculer les coefficients k_1, k_2, k_3, k_4. Il est nécessaire d'employer une autre méthode approchée.

Nous calculerons numériquement les valeurs des fonctions :

$x \quad (t, Ki, a, b, y) = f_o$

$y_1 \quad (t, Ki, a, b, y) = f_1$

$y_2 \quad (t, Ki, a, b, y) = f_2$

$y_3 \quad (t, Ki, a, b, y) = f_3$

$y_4 \quad (t, Ki, a, b, y) = f_4$

(t, a, b, y, connus et Ki, inconnus, sont les variables dont dépendent x, y_1, y_2, y_3, y_4) en faisant varier le temps à partir des conditions initiales :

$$y_1 = y_2 = y_3 = y_4 = x = o \quad \text{pour} \quad t = o.$$

Nous emploierons pour cela la formule de RUNGE KUTTA à trois niveaux. (voir annexe).

Nous reviendrons plus loin sur cette méthode. On obtient ainsi les valeurs de x, y_1, y_2, y_3, y_4 pour des valeurs successives de t.

IV.I.4 CALCUL des Ki

IV.1.4.1 Les variables

Nous recourrons ici à une méthode statistique basée sur le test du minimum de la somme des carrés des écarts.

Appelons x, y_1, y_2, y_3, y_4 les valeurs expérimentales

X, Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 les valeurs calculées au moyen des équations précédentes.

IV.1.4.2 La méthode

Développons les fonctions précédentes en série de TAYLOR par rapport aux ki en nous arrêtant au premier terme :

$$X = f_o + \Delta K_1 \frac{\partial f_o}{\partial K_1} + \Delta K_2 \frac{\partial f_o}{\partial K_2} + \Delta K_3 \frac{\partial f_o}{\partial K_3} + \Delta K_4 \frac{\partial f_o}{\partial K_4} + \ldots$$

$$Y_1 = f_1 + \Delta K_1 \frac{\partial f_1}{\partial K_1} + \Delta K_2 \frac{\partial f_1}{\partial K_2} + \Delta K_3 \frac{\partial f_1}{\partial K_3} + \Delta K_4 \frac{\partial f_1}{\partial K_4}$$

$$Y_2 = f_2 + \Delta K_1 \frac{\partial f_2}{\partial K_1} + \Delta K_2 \frac{\partial f_2}{\partial K_2} + \Delta K_3 \frac{\partial f_2}{\partial K_3} + \Delta K_4 \frac{\partial f_2}{\partial K_4}$$

$$Y_3 = f_3 + \Delta K_1 \frac{\partial f_3}{\partial K_1} + \Delta K_2 \frac{\partial f_3}{\partial K_2} + \Delta K_3 \frac{\partial f_3}{\partial K_3} + \Delta K_4 \frac{\partial f_3}{\partial K_4}$$

$$Y_4 = f_4 + \Delta K_1 \frac{\partial f_4}{\partial K_1} + \Delta K_2 \frac{\partial f_4}{\partial K_2} + \Delta K_3 \frac{\partial f_4}{\partial K_3} + \Delta K_4 \frac{\partial f_4}{\partial K_4}$$

Nous avons ainsi donné aux Ki l'accroissement ΔKi.
t, a, b, y étant donnés la formule de RUNGE KUTTA nous permet de calculer f_o, f_1, f_2, f_3, f_4. Un autre problème vient donc s'ajouter celui du calcul des différentielles partielles. Nous le résoudrons à part dans le paragraphe suivant.

Avant de poursuivre notons deux relations qui lient, a, b, x, y_1, y_2, y_3, y_4.

Elles expriment l'une la conservation de la masse de méthane : $x = y_1 + y_2 + y_3 + y_4$
l'autre la conservation de la masse de chlore :

$$y = y_1 + 2\,y_2 + 3\,y_3 + 4\,y_4$$

Ces relations peuvent servir à calculer un des yi par différence, lorsque l'on connaît les autres, mais sans passer par une relation différentielle.

Elles détruisent pourtant la symétrie de l'ensemble et nous ne les emploierons pas, car elles sont valables uniquement dans notre cas particulier.
Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 représentant les masses des produits de réaction, il nous a paru logique de raisonner sur les quatre équations correspondantes afin de conserver la symétrie. Nous prendrons donc les quatre dernières relations différentielles pour calculer les ki en tenant compte de la relation qui lie x, y_1, y_2, y_3, y_4.

Si n est le nombre d'expériences nous pourrons ainsi former quatre fonctions de la somme des carrés des écarts :

$$\Phi_1 = \sum_{i=1}^{n} (Y_{1i} - y_{1i})^2$$

$$\Phi_2 = \sum_{i=1}^{n} (Y_{2i} - y_{2i})^2$$

$$\Phi_3 = \sum_{i=1}^{n} (Y_{3i} - y_{3i})^2$$

$$\Phi_4 = \sum_{i=1}^{n} (Y_{4i} - y_{4i})^2$$

Nous sommes alors amenés à minimiser la fonction globale :

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4$$

en supposant que les valeurs des k_i qui minimisent la fonction sont proches de celles qui minimisent les fonctions : Φ_1, Φ_2, Φ_3, Φ_4. Il serait d'ailleurs souhaitable de calculer séparément les valeurs des k_i qui minimisent les fonctions Φ_1, Φ_2, Φ_3, Φ_4 et de les comparer.

Nous avons donné à Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 une forme linéaire par rapport aux Δk_i, ce qui permet de calculer ΔK_1, ΔK_2, ΔK_3, ΔK_4 tels que : $\frac{\partial \Phi}{\partial (\Delta K_j)} = o$ avec $j = 1, 2, 3, 4$.

Cette expression exprime que la fonction Φ est à un extrêmum. Les ΔK_j calculés permettent d'effectuer une nouvelle itération en utilisant de nouvelles valeurs de Kij qui sont égales à Ki + Δ Kij = K_{i+1} . Nous allons expliquer comment :

i étant le numéro de l'itération

j variant de 1 à 4.

Remplaçons les Y_j par leur valeur dans Φ_j . On obtient :

$$\Phi_1 = \sum_{i=1}^{n} \left[f_{1i} + \sum_{j=1}^{4} \Delta k_j \frac{\partial f_{1i}}{\partial k_j} - y_{1i} \right]^2$$

$$\Phi_2 = \sum_{i=1}^{n} \left[f_{2i} + \sum_{j=1}^{4} \Delta k_j \frac{\partial f_{2i}}{\partial k_j} - y_{2i} \right]^2$$

$$\Phi_3 = \sum_{i=1}^{n} \left[f_{3i} + \sum_{j=1}^{4} \Delta k_j \frac{\partial f_{3i}}{\partial k_j} - y_{3i} \right]^2$$

$$\Phi_4 = \sum_{i=1}^{n} \left[f_{4i} + \sum \Delta k_j \frac{\partial f_{4i}}{\partial k_j} - y_{4i} \right]^2$$

n : nombres de valeurs expérimentales.

d'où : $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4$

Les conditions $\dfrac{\partial \Phi}{\partial (\Delta k_j)} = 0$ donnent alors un système de quatre équations à quatre inconnues Δk_1, Δk_2, Δk_3, Δk_4 qui s'écrit :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial (\Delta k_\ell)} = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[(f_{i1} - y_{i1}) \frac{\partial f_{i1}}{\partial k_1} + (f_{2i} - y_{2i}) \frac{\partial f_{2i}}{\partial k_2} + (f_{3i} - y_{3i}) \frac{\partial f_{3i}}{\partial k_3} + (f_{4i} - y_{4l}) \frac{\partial f_{4i}}{\partial k_4} \right. \right.$$

$$\left. \left. + \Delta k_1 \left[\left(\frac{\partial f_1}{\partial k_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial f_2}{\partial k_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial f_3}{\partial k_1} \right) + \left(\frac{\partial f_4}{\partial k_4} \right)^2 \right] \right.$$

$$+ \Delta K_2 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_2}\frac{\partial f_1}{\partial k_1} + \frac{\partial f_2}{\partial k_2}\frac{\partial f_2}{\partial k_1} + \frac{\partial f_3}{\partial k_2}\frac{\partial f_3}{\partial k_1} + \frac{\partial f_4}{\partial k_2}\frac{\partial f_4}{\partial k_1} \right]$$

$$+ \Delta K_3 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_3}\frac{\partial f_1}{\partial k_1} + \frac{\partial f_2}{\partial k_3}\frac{\partial f_2}{\partial k_1} + \frac{\partial f_3}{\partial k_3}\frac{\partial f_3}{\partial k_1} + \frac{\partial f_4}{\partial k_3}\frac{\partial f_4}{\partial k_1} \right]$$

$$+ \Delta K_4 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_4}\frac{\partial f_1}{\partial k_1} + \frac{\partial f_2}{\partial k_4}\frac{\partial f_2}{\partial k_1} + \frac{\partial f_3}{\partial k_4}\frac{\partial f_3}{\partial k_1} + \frac{\partial f_4}{\partial k_4}\frac{\partial f_4}{\partial k_1} \right] \Bigg\} = 0$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial (\Delta k_2)} = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[(f_{1i}-y_{1i})\frac{\partial f_{1i}}{\partial k_2} + (f_{2i}-y_{2i})\frac{\partial f_{2i}}{\partial k_2} + (f_{3i}-y_{4i})\frac{\partial f_{4i}}{\partial k_2} \right] \right.$$

$$+ \Delta K_1 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_1}\frac{\partial f_1}{\partial k_2} + \frac{\partial f_2}{\partial k_1}\frac{\partial f_2}{\partial k_2} + \frac{\partial f_3}{\partial k_1}\frac{\partial f_3}{\partial k_2} + \frac{\partial f_4}{\partial k_1}\frac{\partial f_4}{\partial k_2} \right]$$

$$+ \Delta K_2 \left[\left(\frac{\partial f_1}{\partial k_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_2}{\partial k_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_3}{\partial k_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_4}{\partial k_2}\right)^2 \right]$$

$$+ \Delta K_3 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_3}\frac{\partial f_1}{\partial k_2} + \frac{\partial f_2}{\partial k_3}\frac{\partial f_2}{\partial k_2} + \frac{\partial f_3}{\partial k_3}\frac{\partial f_3}{\partial k_2} + \frac{\partial f_4}{\partial k_3}\frac{\partial f_4}{\partial k_2} \right]$$

$$+ \Delta K_4 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_4}\frac{\partial f_1}{\partial k_2} + \frac{\partial f_2}{\partial k_4}\frac{\partial f_2}{\partial k_2} + \frac{\partial f_3}{\partial k_4}\frac{\partial f_3}{\partial k_2} + \frac{\partial f_4}{\partial k_4}\frac{\partial f_4}{\partial k_2} \right] \Bigg\} = 0$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial (\Delta k_3)} = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[(f_{i1}-y_{i1})\frac{\partial f_{i1}}{\partial k_3} + (f_{2i}-yi2)\frac{\partial f_{i2}}{\partial k_3} + (f_{i3}-y_{i3})\frac{\partial f_{3i}}{\partial k_3} + \right. \right.$$

$$\left. \left. \frac{\partial f_{i4}}{\partial k_3} \right] \right.$$

$$+ \Delta K_1 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_1}\frac{\partial f_1}{\partial k_3} + \frac{\partial f_2}{\partial k_1}\frac{\partial f_2}{\partial k_3} + \frac{\partial f_3}{\partial k_1}\frac{\partial f_3}{\partial k_3} + \frac{\partial f_4}{\partial k_1}\frac{\partial f_4}{\partial k_3} \right]$$

$$+ \Delta K_2 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_2}\frac{\partial f_1}{\partial k_3} + \frac{\partial f_2}{\partial k_2}\frac{\partial f_2}{\partial k_3} + \frac{\partial f_3}{\partial k_2}\frac{\partial f_3}{\partial k_3} + \frac{\partial f_4}{\partial k_2}\frac{\partial f_4}{\partial k_3} \right]$$

$$+ \Delta K_3 \left[\left(\frac{\partial f_1}{\partial k_3}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_2}{\partial k_3}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_3}{\partial k_3}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_4}{\partial k_3}\right)^2 \right]$$

$$+ \Delta K_4 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_4}\frac{\partial f_1}{\partial k_3} + \frac{\partial f_2}{\partial k_4}\frac{\partial f_2}{\partial k_3} + \frac{\partial f_3}{\partial k_4}\frac{\partial f_3}{\partial k_3} + \frac{\partial f_4}{\partial k_4}\frac{\partial f_4}{\partial k_3} \right] \Bigg\} = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial (\Delta k_4)} = \sum_{i=1}^{n} \Bigg\{ \left[(f_{i1}-y_{i1})\frac{\partial f_{i1}}{\partial k_4} + (f_{i2}-y_{i2})\frac{\partial f_{i2}}{\partial k_4} + (f_{i3}-y_{i3})\frac{\partial f_{i3}}{\partial k_4} + (f_{i4}-y_{i4})\frac{\partial f_{i4}}{\partial k_4} \right]$$

$$+ \Delta K_1 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_1}\frac{\partial f_1}{\partial k_4} + \frac{\partial f_2}{\partial k_1}\frac{\partial f_2}{\partial k_4} + \frac{\partial f_3}{\partial k_1}\frac{\partial f_3}{\partial k_4} + \frac{\partial f_4}{\partial k_1}\frac{\partial f_4}{\partial k_4} \right]$$

$$+ \Delta K_2 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_2}\frac{\partial f_1}{\partial k_4} + \frac{\partial f_2}{\partial k_2}\frac{\partial f_2}{\partial k_4} + \frac{\partial f_3}{\partial k_2}\frac{\partial f_3}{\partial k_4} + \frac{\partial f_4}{\partial k_2}\frac{\partial f_4}{\partial k_4} \right]$$

$$+ \Delta K_3 \left[\frac{\partial f_1}{\partial k_3}\frac{\partial f_1}{\partial k_4} + \frac{\partial f_2}{\partial k_3}\frac{\partial f_2}{\partial k_4} + \frac{\partial f_3}{\partial k_3}\frac{\partial f_3}{\partial k_4} + \frac{\partial f_4}{\partial k_3}\frac{\partial f_4}{\partial k_4} \right]$$

$$+ \Delta K_4 \left[\left(\frac{\partial f_1}{\partial k_4}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_2}{\partial k_4}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_3}{\partial k_4}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_4}{\partial k_4}\right)^2 \right] \Bigg\} = 0$$

Il s'agit donc de résoudre ce système, linéaire par rapport aux Δk. La complexité des coefficients nous obligera à les calculer dans un programme spécial, puis à effectuer la résolution. Nous emploirons alors une méthode classique et générale qui consiste à diagonaliser le système : on élimine une inconnue quelconque, parmi les n entre la première et la deuxième équation, puis entre la deuxième et la troisième et ainsi de suite. La nième sera alors à une inconnue. En remontant alors en sens inverse on détermine toutes les inconnues.

IV.1.5. Calcul des Différentielles Partielles

Nous employons une méthode qui utilise les différences descendantes.

D'une façon générale :

$$\frac{\partial f}{\partial k} = \left[\Delta k - \frac{1}{2}\Delta^2 k + \frac{1}{3}\Delta^3 k - \ldots + (-1)^{n-1}\frac{1}{n}\Delta^n k\right] \frac{1}{\delta k}$$

avec :

$$\Delta^n k = f(k_n) - \frac{n}{1} f(k_{n-1}) + \frac{n(n-1)}{1.2} f(k_{n-2}) + \ldots +$$

$$(-1)^p \frac{n(n-1)\ldots(n-p+1)}{p} f(k_{n-p}) + \ldots + (-1)^n f(k_o)$$

k_o étant la valeur de k où on calcule la dérivée partielle

$k_1, k_2, \ldots k_n$ sont des valeurs de k se succédant de façon régulière :

$k_1 = k_o + \delta k$

$k_2 = k_1 + \delta k$

...

$k_n = k_{n-1} + \delta k$

La méthode de RUNGE-KUTTA permet de calculer toutes les fonctions f et la méthode précédente toutes les dérivées partielles.

La principale difficulté consiste à ranger et à numéroter toutes les valeurs obtenues. En effet la variable est le temps , t, et nous désirons calculer des différentielles par rapport aux k_i, qui ne sont que des paramètres.

Pour chaque valeur de $f(k_i)$ il faudra donc, en appliquant la méthode de Runge-Kutta, repartir des conditions initiales :

$$t=0 \quad y_1=y_2=y_3=y_4=0$$

On obtiendra alors $f_1(k_i)$, $f_2(k_i)$, $f_3(k_i)$, $f_4(k_i)$ et l'on reprendra avec une autre valeur de k.

IV.2. PROGRAMMES

IV.2.1 Calcul du système différentiel. Programme SPRK (Figure IV.1.)

Nous avons fait un programme général. Nous avons supposé en particulier que la variable temps t intervenait dans les différentes fonctions égales aux dérivées $\frac{dyi}{dt}$.

On choisit K_1, K_2, K_3, K_4 arbitraires et le programme calcule $f_1(K_1, K_2, K_3, K_4)$ et f_2, f_3, f_4 puis on change K_1 en $K_1 + \delta K_1$ et on calcule :

$f_1(K_1 + \delta K_1, K_2, K_3, K_4)$ et f_2, f_3, f_4 puis

$f_1(K_1 + 2\,\delta K_1, K_2, K_3, K_4)$ et f_2, f_3, f_4, etc ... selon la précision que l'on désire avoir sur les différentielles partielles. C'est, en effet, avec :

$f_1(K_1, K_2, K_3, K_4)$, $f_1(K_1 + \delta K_1, K_2, K_3, K_4)$, $f_1(K_1 + 2.\,\delta K_1, K_2, K_3, K_4)$ que sera calculé $\frac{\partial f_1}{\partial K_1}$ puis, avec les mêmes résultats :

$$\frac{\partial f_2}{\partial K_1}\ ,\ \frac{\partial f_3}{\partial K_1}\ ,\ \frac{\partial f_4}{\partial K_1}\ .$$

Nous recommencerons après avec $K_2 + \delta K_2$ et nous obtiendrons :

$f_1(K_1, K_2 + \delta K_2, K_3, K_4)$ et f_2, f_3, f_4, puis

$f_1(K_1, K_2 + 2\ K_2, K_3, K_4)$ et f_2, f_3, f_4, etc ... autant de fois que nous l'avons fait pour K_1 d'où

$$\frac{\partial f_1}{\partial K_2}\ ,\ \frac{\partial f_2}{\partial K_2}\ ,\ \frac{\partial f_3}{\partial K_2}\ ,\ \frac{\partial f_4}{\partial K_2}\ .$$

Enfin, le calcul est repris avec K_3, $K_3 + \delta K_3$ ... K_4, $K_4 + \delta K_4$. Si, par exemple, nous nous arrêtons à l'ordre 3 nous aurons utilisé le programme 4 x 3 + 1 = 13 fois puisqu'il il y a

4 équations.

Nous avons appelé Z (ij) les fonctions f avec :

i : numéro de la fonction f i = 1, 2, 3, 4.

j : numéro correspondant à une valeur de K_1, K_2, K_3, K_4.

j = 1 pour K_1, K_2, K_3, K_4

j = 2 pour $K_1 + \delta K_1$, K_2, K_3, K_4

j = 3 pour $K_1 + 2\,\delta K_1$, K_2, K_3, K_4

j = 4 pour $K_1 + 3\,\delta K_1$, K_2, K_3, K_4

j = 5 pour K_1, $K_2 + \delta K_2$, K_3, K_4

j = 8 pour K_1, K_2, $K_3 + \delta K_3$, K_4

.....

j = 11 pour K_1, K_2, K_3, $K_4 + \delta K_4$

IV. 2.2. Programme SPDP. Calcul des différentielles partielles

Figure IV.2

Nous avons fait un programme qui permet de calculer ces différentielles avec autant de termes qu'on le veut dans la formule des différences descendantes. Dans le cas où l'on s'arrête à l'ordre 3, les termes Z (1,1), Z (2,1), Z (3,1), Z (4,1), servent chacun 4 fois alors que les 3 autres termes de la somme ne servent eux qu'une fois. Cela introduit donc une perturbation dans la régularité des boucles et une complication accrue du programme.

Ce dernier calcule les 16 différentielles partielles dont nous avons besoin.

Nous avons appelé le résultat Wij avec $Wij = \frac{\partial f_i}{\partial k_j}$

i et j peuvent donc prendre les valeurs 1, 2, 3, 4.

Afin de tester ce calcul, nous avons calculé directement les valeurs de tous les W_{ij} à partir de valeurs de fonctions f simples. Nous pouvons ainsi vérifier que le programme conduit aux résultats désirés.

Après ces deux programmes, nous possédons tous les éléments nécessaires pour évaluer les coefficients du système de 4 équations à 4 inconnues.
Partant de n valeurs de a, b, y , y_1, y_2, y_3, y_4, on calcule n valeurs de l'ensemble des différentielles partielles W (i,j).

IV.2.3. Calcul des accroissements K_i - Programme SPSL.

Figure IV.3

La partie la plus importante consiste donc à rassembler toutes les données précédentes et à en déduire les 20 coefficients du système. La résolution proprement dite est relativement facilitée par le fait que toutes les relations donnant ces coefficients sont linéaires.
Ecrivons ce système sous la forme classique :

$$a_{11}\,x_1 + a_{12}\,x_2 + a_{13}\,x_3 + a_{14}\,x_4 = b_1$$
$$a_{21}\,x_1 + a_{22}\,x_2 + a_{23}\,x_3 + a_{24}\,x_4 = b_2$$
$$a_{31}\,x_1 + a_{32}\,x_2 + a_{33}\,x_3 + a_{34}\,x_4 = b_3$$
$$a_{41}\,x_1 + a_{42}\,x_2 + a_{43}\,x_3 + a_{44}\,x_4 = b_4$$

avec $x_i = \Delta k_i$

a_{ij} = coefficient de Δk_j dans la ième équation.

en appelant x_i l'inconnue ΔK_i. Les coefficients b_i sont tels que :

$$b_i = \sum_1^n \left[(y_1 - f_1) \frac{\partial f_1}{\partial K_i} + (y_2 - f_2) \frac{\partial f_2}{\partial K_i} + (y_3 - f_3) \frac{\partial f_3}{\partial K_i} + (y_4 - f_4) \frac{\partial f_4}{\partial K_i} \right]$$

d'autre part, on remarque que les coefficients a_{ij} sont tels que :

$$a_{ij} = a_{ji}$$

il suffira donc d'en calculer $N^2/2$ si N est le nombre d'équations et d'inconnues. On a :

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^{4} W_{ki} \qquad W_{kj} = a_{ji}$$

relation qui permet de calculer les coefficients des inconnues.

IV.2.4 Mise en oeuvre de ces programmes.

Ce dernier programme permet donc d'obtenir les accroissements ΔK_i . D'après ce qui précède, il faut alors remplacer K_i par $K_i + \Delta K_i$ dans le premier sous-programme SPRK et effectuer les mêmes opérations jusqu'à ce que les valeurs Δk_i obtenues par le sous-programme SPSL soient faibles. Nous nous fixerons par exemple une borne inférieure (appelée EPS).

Ces programmes ont été mis au point sur IBM 1620. Cette machine a une capacité relativement faible, c'est pourquoi nous avons dû faire 3 programmes différents. Nous avons d'ailleurs réussi à grouper en un seul les programmes SPDP et SPSL et les faire marcher ensemble sur IBM 1620. Ces opérations sont très longues, heureusement la 1620 possède un ordre de sortie par cartes perforées. Il suffit donc de prendre les cartes et de faire lire à la machine le nouveau programme avec les nouvelles données.

Cette machine est également très lente et nous avons constaté qu'une itération dure environ 10 heures.

Nous avons alors envisagé d'utiliser une machine beaucoup plus grosse, l'IBM 704 de l'Institut Blaise Pascal. Cette calculatrice est 50 fois plus rapide environ et elle possède un nombre de mémoires beaucoup plus élevé.

Malheureusement, elle n'utilise pas le même langage de programmation que l'IBM 1620 et tous les programmes ont dû être retraduits.

Le simple passage du Fortran anglais au Fortran français, le changement des ordres d'entrée sortie, le regroupement des trois

programmes en un seul joints à des difficultés pratiques (un passage sur machine par jour, des trajets longs) ont rendu cette solution difficile à pratiquer.

Nous avons finalement pu trouver une solution intermédiaire pratique : l'utilisation d'une IBM 7094.

Il est possible d'obtenir le passage d'un programme en deux à trois heures. En une journée, il est donc possible de passer trois à quatre fois. La mise au point est accélérée. D'autre part, avec cette calculatrice, il n'y a pas de problème de taille de programme et de vitesse de passage.

Dès que cette solution a pu être utilisée, nous avons travaillé à l'assemblage de toutes ces petites parties.

Ce dernier sous-programme (SPSL) permet d'obtenir les accroissements ΔK_i ; D'après ce que nous avons dit précédemment, il faut alors remplacer K_i par $K_i + \Delta K_i$ dans le premier programme (SPRK) et tout reprendre jusqu'à ce que le sous-programme SPSL donne des valeurs de ΔK_i suffisamment faibles.

IV.2.5 Test des accroissements obtenus

La méthode donne une direction dans laquelle la somme des carrés des écarts ϕ décroît mais si la surface ϕ (K_1, K_2, K_3, K_4) a une forme compliquée il est possible que le maximum soit dépassé. Le seul moyen de repère est la fonction ϕ elle-même qui doit diminuer. C'est pourquoi, nous la calculons à chaque itération en même temps que les coefficients a_{ij} et b_{ij} définis au § 4.2.3. On procède alors aux tests suivants :

- Si ϕ a diminué le calcul continue et on se dirige vers le sous-programme SPSL.
- Si ϕ a augmenté tous les ΔK_i sont divisés par 2 et le calcul est recommencé. Il ne se poursuit vers SPSL que si ϕ a diminué. Il peut arriver que le sous-programme SPSL donne des valeurs de ΔK_i négatives et telles que $K_i + \Delta K_i$ soit également négatif. Ce cas est chimiquement une absurdité. Nous divisons alors encore tous les K_i par 2 et recommençons le calcul.

ε étant un nombre positif choisi arbitrairement petit, nous le comparons alors aux ΔK_i calculés par le programme SPSL. Peu après nous avons pensé qu'il était plus logique de comparer à ε : $\Delta K_i / K_i$.

Lorsque les N valeurs des $\dfrac{\Delta K_i}{K_i}$ sont inférieures à ε le programme est arrêté.

Cette quatrième phase est représentée sur l'organigramme, de la figure IV 4. dans lequel FI représente la fonction ϕ .

Ces quatre parties ont été rassemblées en un programme général qui figure en Figure IV.10 . Elles ont été reliées par des ordres :

- de lecture des données
- d'écriture des résultats
- d'initialisation des variables.

La mise en oeuvre du programme total a été rendue possible grâce à l'utilisation d'une IBM 7094 dont les capacités sont à peu près 1.000 fois supérieures à celles de l'IBM 1620.

IV.2.6 Test du programme général.

Nous avons choisi au hasard des données d'entrée et des

constantes de vitesse :

Concentration initiale de CH_4 = 50

Concentration initiale de Cl_2 = 50

K_I = 1,5

K_2 = 2

K_3 = 0,5

K_4 = 1,25

Une machine (la CAB 500 de la SNPA) a calculé, avec un programme lui appartenant les quantités de produits formés (y_1, y_2, y_3, y_4) pour des temps allant de 0 à 0,05s et variant de 0,002s.

On obtient ainsi 25 groupes de y_i. Figure IV.5

La méthode est alors la suivante : on introduit les concentrations initiales et les 100 valeurs des y_i et on vérifie que le programme c onverge vers les 4 constantes de vitesse choisies arbitrairement.

Voici les différents essais effectués et leurs résultats :

a - K_1 = 1,6

K_2 = 1,9

K_3 = 0,6

K_4 = 1,2

Après 3 itérations, on trouve

K_1 = 1,50000

K_2 = 1,99999

K_3 = 0,499979

K_4 = 1,24998 et Φ = $0{,}538\ 10^{-8}$

b - $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 = 5$

Après 6 itérations, on trouve :

$K_1 = 1,50000$

$K_2 = 1,99999$

$K_3 = 0,49996$

$K_4 = 1,24775$ et $\Phi = 0,784.10^{-6}$

c - $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 = 25$

Après 7 itérations, on trouve :

$K_1 = 1,49985$

$K_2 = 1,99972$

$K_3 = 0,49984$

$K_4 = 1,24996$ et $\Phi = 0,269.10^{-6}$

Ils sont satisfaisants.

IV.2.7 Optimisation du programme principal.

Nous avons été amenés à améliorer petit à petit notre programme à partir du moment où nous avons été certains qu'il donnait des résultats corrects. Nous allons décrire ces améliorations successives.

IV.2.7.1 Utilisation du sous-programme SUBROUTINE

Nous avons constaté que les sous-programmes définis précédemment se trouvaient noyés dans le programme principal et que l'on risquait, à chaque modification, de les perturber.

Nous avons réuni tout ce qui concernait la méthode de RUNGE KUTTA dans un SUBROUTINE appelé SPRK.

Dans le programme principal, chaque fois que SPRK est utilisé, il apparaît l'ordre CALL SPRK. Le sous-programme est complètement indépendant du programme principal et on peut modifier l'un sans s'occuper de l'autre. Le tout est très souple car on peut appeler SPRK à n'importe quel moment sans s'occuper de la valeur actuelle des variables utilisées dans SPRK. L'initialisation des variables au moment de l'appel se fait automatiquement.

Nous avons profité de ce sous-programme pour apporter une amélioration dans l'indexation des quantités de produits formés. Nous avons employé une variable à trois indices $Z_{i\,j\,k}$ au lieu de la variable à deux indices Z_{ij}.

Donc pour Z_{ijk}

i est le numéro de l'équation différentielle (i = I, 2, 3, 4 ici)

j est le numéro du paramètre (j = I, 2, 3, 4 ici car il n'y a que quatre paramètres, les quatre constantes de vitesse).

k est le nombre de Z_{ij} nécessaires pour le calcul des différentielles partielles (programme SPDP). Pour ceci, il est nécessaire de calculer $Z(K_i)$, $Z(K_i + \delta K_i)$, $Z(K_i + 2\delta K_i)$ ...

Avec ces conditions, le tableau des correspondances entre Z_{ijk} et les quantités de produits formés s'écrit :

$$Z_{III} = Y_I\,(K_I, K_2, K_3, K_4)$$
$$Z_{2II} = Y_2\,(K_I, K_2, K_3, K_4)$$
$$Z_{3II} = Y_3\,(K_I, K_2, K_3, K_4)$$
$$Z_{4II} = Y_4\,(K_I, K_2, K_3, K_4)$$
$$Z_{122} = Y_I\,(K_I, +\Delta K, K_2, K_3, K_4)$$
.....
$$Z_{422} = Y_4\,(K_I, +\Delta K, K_2, K_3, K_4)$$
$$Z_{132} = Y_I\,(K_I, K_2 + \Delta K, K_3, K_4)$$
.....

$$Z_{432} = Y_4 (K_I, K_2 + \Delta K, K_3, K_4)$$

$$Z_{i42} = Y_i (K_I, K_2, K_3 + \Delta K, K_4) \qquad i = I, 2, 3, 4$$

$$Z_{i52} = Y_i (K_I, K_2, K_3, K_4 + \Delta K) \qquad i = I, 2, 3, 4$$

$$Z_{i23} = Y_i (K_I + 2.\Delta K, K_2, K_3, K_4)$$

$$Z_{i33} = Y_i (K_I, K_2 + 2.\Delta K, K_3, K_4) \qquad \ldots\ldots$$

$$Z_{i43} = Y_i (K_I, K_2, K_3 + 2.\Delta K, K_4)$$

$$Z_{i53} = Y_i (K_I, K_2, K_3, K_4 + 2.\Delta K)$$

$$Z_{i24} = Y_i (K_I + 3.\Delta K, K_2, K_3, K_4)$$

$$Z_{i54} = Y_i (K_I, K_2, K_3, K_4 + 3.\Delta K) \qquad i = 1, 2, 3, 4$$

Il est possible de faire varier l'un quelconque des trois indices

i, le premier, si le nombre d'équations varie

j, le second, si le nombre de paramètres varie

k, le troisième, si l'on veut faire varier la précision du calcul des dérivées partielles.

Le sous-programme SPRK est sur la Figure IV. 6

Les variables nommées en tête après l'ordre COMMON sont communes à ce sous-programme et au programme principal. Toutes les autres sont indépendantes.

Ce sous-programme calcule Z_{1KL}, Z_{2KL}, .. $Z_{N,K,L}$, si N est le nombre d'équations différentielles, pour des valeurs données des indices K, L et du temps TO d'où la notation :

SPRK (Z, K, L, TO)

L'ordre RETURN renvoie au programme principal à l'endroit où il avait été quitté.

IV. 2.7.2. Utilisation du sous-programme FUNCTION

Ce sous-programme a les mêmes propriétés que le précédent mais il ne calcule qu'une valeur à laquelle on donne le nom de la fonction, ici SPDP.

Ce sous-programme est sur la Figure III.7. C'est le programme principal qui attribue à une certaine valeur de W_{ij} la valeur SPDP que vient de calculer le sous-programme.

W_{ij} est le nom d'une différentielle partielle avec :

i : numéro de l'équation différentielle

j : numéro du paramètre.

L'indépendance des sous-programmes nous a permis d'étudier quel était le nombre de termes optimum et l'accroissement ΔK optimum.

Nous avons utilisé les deux fonctions suivantes :

$$Y_1 = X^3 + e^X - 2 \text{ Arctg } X - X^2$$

$$Y_2 = X^3 - X^2 + X + 1$$

Nous désirions retrouver les résultats suivants :

$$\left(\frac{dY_1}{dX}\right)_{X=1} = e = 2,718281828$$

$$\left(\frac{dY_2}{dX}\right)_{X=1} = 2$$

Le calcul a été effectué dans les conditions suivantes :

- de p = 1 à 10 termes
- K = 0,1, 0,005, 0,01, 0,005, 0,001

Les résultats furent les suivants :

$$\frac{dY_1}{dX}$$

ΔK / p	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
I	3,117	2,91447	2,757	2,737	2,7221
2	2,6917	2,71176	2,71802	2,71820	2,71820
3	2,71917	2,71838	2,7182742	2,71826	2,71816
4	2,71817	2,71827	2,7182742	2,71826	2,71811
5	2,71826	2,7182810	2,7182742	2,71826	2,71801
6	2,71827	2,7182810	2,7182742	2,71830	2,7177
7	2,7182836	2,7182782	2,7182871	2,71834	2,7173
8	2,7182917	2,7182770	2,71832	2,71843	2,7172
9	2,71829	2,718278	2,71839	2,71860	2,7165
10	2,71830	2,71826	2,71849	2,71879	2,7119

On constate qu'il est inutile d'utiliser des accroissements ΔX trop grands puisque les meilleurs résultats sont donnés par

$X = 0,1$

$X = 0,05$

Il semble que le nombre de termes à employer soit de l'ordre de 5. Dans la suite c'est ce que nous ferons.

Avec Y_2 on obtient les résultats suivants :

$$\frac{dY_2}{dX}$$

P \ ΔX	0,05	0,01	0,005	0,001	0,1
1	2,1025	2,0201	2,010	2,0020	2,21
2	1,995	1,9998	1,99998	2,0000	1,98
3	2,000	2,000	1,99994	2,0000	2,0000
4	2,000	2,000	1,99998	1,9999	2,0000
5	2,000	2,000	2,00000	1,9999	2,0000
6	2,000	2,000	2,00002	1,9996	2,0000
7	2,000	2,000	2,00004	1,9992	2,0000
8	2,000	2,000	2,00004	1,999	2,0000
9	1,99998	1,99998	2,00006	1,997	2,0000
10	1,99998	1,99998	1,99999	1,996	2,0000

Toutes ces valeurs de $\frac{dY_2}{dX}$ sont semblables et m ontrent en particulier qu'il est inutile d'employer des accroissements trop faibles. Ce cas est très simple et trois termes suffisent à donner le résultat exact. Nous nous réfèrerons au calcul effectué sur la fonction Y_1 car elle est aussi compliquée que nos fonctions.

IV.2.7.3 Calcul des dérivés de ϕ

Rappelons que ϕ est la fonction somme des carrés des écarts. Nous désirons calculer les dérivées de ϕ par rapport aux paramètres. Ces dérivées sont nulles lorsque la somme des carrés des écarts est minimum. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de comparer les dérivées partielles à zéro et de vérifier simultanément la décroissance de ϕ.

Si ces dérivées sont proches de zéro nous serons plus surs d'être à proximité du minimum de ϕ. Pour calculer ces dérivées nous utiliserons le sous-programme SPDP.

Appelons DFI (I) ces dérivées avec :

- I numéro du paramètre

Nous utiliserons par la suite la notation majuscule qui correspond aux conventions de la programmation.

Soient FI (I,J) les fonctions sommes des carrés des écarts avec :

$$FI(1,1) = \sum_{1}^{M} \sum_{i=1}^{N} (Z_{i21} - Y_i)^2$$

$$FI(2,1) = \sum_{1}^{M} \sum_{i=1}^{N} (Z_{i22} - Y_i)^2$$

$$FI(3,1) = \sum_{1}^{M} \sum_{i=1}^{N} (Z_{i23} - Y_i)^2$$

$$FI(4,1) = \sum_{1}^{M} \sum_{i=1}^{N} (Z_{i24} - Y_i)^2$$

N nombre d'équations (4 ici)

M nombre d'expériences

Ces quatre valeurs nous donnent DFI (1) c'est à dire $\frac{\partial \phi}{\partial K_1}$

en effet rappelons que $Z_{i21} = Y_i\ (K_1, K_2, K_3, K_4)$

$$Z_{i22} = Y_i\ (K_1, \Delta K, K_2, K_3, K_4)$$

$$Z_i 23 = Y_i\ (K_1 + 2\Delta K, K_2, K_3, K_4)$$

$$Z_i 24 = Y_i\ (K_1 + 3\Delta K, K_2, K_3, K_4)$$

Nous utiliserons de la même façon FI (1,2), FI (2,2), FI (3,2) FI (4,2) pour calculer DFI (2) = $\frac{\partial \phi}{\partial K_2}$ de même pour $\frac{\partial \phi}{\partial K_3}$

Il suffira alors d'appeler le sous-programme SPRK.

IV.2.7.4 Généralisation aux cas de n équations et p paramètres

Jusqu'à présent nous raisonnions toujours avec n équations et n paramètres puisque c'était notre cas. Pas souci de généralité nous avons pensé rendre le programme applicable à un système de n équations comprenant p paramètres.

Les modifications à apporter sont les suivantes :

- a - sous-programme SPRK et SPDP.

Il n'y a rien à modifier ici puisque seul le nombre d'équations différentielles intervient ici.

- b - Programme principal.

Si nous appelons NP le nombre de paramètres il y a lieu de remplacer N par NP chaque fois que N représente le nombre de paramètres. On conserve N lorsque celui-ci représente le nombre d'équations. Au lieu de N^2 dérivées partielles nous en aurons N. NP.
Il suffira d'augmenter l'indice J de Z (I, J, K) qui représente la quantité de produit n° I formé (ou la Ième équation différentielle). Au lieu du système linéaire de N équations à N inconnues nous aurons, traité par le sous-programme SPSL, un système de NP équations à NP inconnues.

IV. 2.7.5 Test du Programme général.

Nous avons effectué l'expérience suivante : nous avons perturbé les valeurs calculées par une autre machine (CAB 500) qui nous avaient servi au cours d'un précédent test. Nous avons donc modifié ces valeurs de 5 à 10 % environ, de façon à simuler les erreurs expérimentales, et nous avons fait marcher le programme avec $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 = 5$. (Figure IV.8)

Les résultats furent les suivants, après 4 itérations :

K_1 = 1,486 au lieu de K_1 = 1,50

K_2 = 2,008 au lieu de K_2 = 2

K_3 = 0,509 au lieu de K_3 = 0,50

K_4 = 1,321 au lieu de K_4 = 1,250

et une somme des carrés des écarts de 0,368.

Les erreurs sur les coefficients K_i varient de 0,5 à 5 %. Nous avons utilisé 25 valeurs expérimentales. Il est possible d'améliorer ce résultat et de se rapprocher des valeurs exactes en employant un plus grand nombre de valeurs expérimentales.

IV.2.7.6 Nomenclature des Entrées et Sorties du programme

1.- Entrées.

- AA - Concentration initiale de méthane
- AK(I) - Paramètres dont on cherche la valeur exacte
- ATO - Temps initial
- BB - Concentration initiale de chlore
- DK - Accroissements donnés aux AK pour calculer les dérivées partielles
- EPS - Nombre petit fixant la précision désirée
- H - Pas d'intégration (Méthode de RUNGE-KUTTA)
- IPF - Nombre de termes à prendre pour calculer les dérivées partielles
- LL - Limite supérieure de l'intervalle d'intégrer
- M - Compteur d'intervalle élémentaire (H)
- M1 - Nombre d'intégrations à effectuer sans changer AA, BB
- M2 - Nombre d'intégrations à effectuer avec AA, BB différents
- M3 - Nombre d'itérations
- N - Nombre de réactions
- NP - Nombre de paramètres
- NA - Numéro de la mémoire d'entrée
- NB - Numéro de la mémoire de sortie
- Y - Données expérimentales

2.- Sorties.

A(I,J)- Coéfficients a^{ij} du système linéaire (paragraphe IV.2.3)

AA - Concentration initiale de méthane

B(I) - Coefficients constants b_i du système linéaire (paragr. IV.2.3)

BB - Concentration initiale de chlore

DFI(I)- Dérivées partielles de ϕ par rapport aux paramètres

DK - Accroissement donné aux AK pour calculer les dérivées partielles

FI(1,1) Somme des carrés des écarts dans l'itération en cours

FIFI - Somme des carrés des écarts dans l'itération précédente

H - Pas d'intégration (SPRK)

L1 - Numéro de l'intégration avec AA, BB constants

L2 - Numéro de l'intégration avec AA, BB différents

M4 - Numéro de l'itération en cours

M5 - Numéro de l'itération précédente

W(I,J)- Dérivées partielles des fonctions par rapport aux paramètres (paragraphe IV.2.2)

X(I) - Accroissement à donner aux paramètres

Z(I,1,1) - Fonction intégrée par la méthode de RUNGE-KUTTA

IV.3 Applications

IV.3.1 Détermination des facteurs d'Arrhénius et des Energies d'Activation. Soient quatre réactions successives, la chloration du méthane par exemple. Soient, successivement, K_1, K_2, K_3, K_4, les constantes de vitesse de ces réactions. Celles ci varient avec la température en suivant la loi d'Arrhénius :

$$K = \exp(A-B/T) \qquad T \text{ température}$$

Nous avons déterminé les coefficients A et B correspondant à chaque réaction. Pour cela une autre machine (CAB 500) a déterminé un certain nombre de données expérimentales à différentes valeurs du temps et de la température. Ces données sont reproduites sur la figure IV.9.

Une légère modification a dû être apportée au programme.

Les paramètres à déterminer ne sont plus ici les constantes de vitesse mais les coefficients A et B. Or, dans le programme, ces paramètres à déterminer sont appelés AK(I). Il a donc fallu :

a - Remplacer dans les équations différentielles AK(I) par un autre identificateur : CK(I)

b - Ecrire en tête la relation qui calcule les CK(I), soit :

```
DO 5  I=1,N
I1 = I+N
5 CK(I) = EXP(AK(I)-AK(I1):P(L2)
```

C'est la relation écrite au début de ce paragraphe (loi d'Arrhénius) P(L2) représente la température, donnée numérique supplémentaire de ce cas particulier.

-c- Introduire dans le programme principal un ordre de lecture des températures. C'est :

```
READ (NA,4) (AA(I),BB(I),P(I),I = 1,M2)
```

Nous avons simplement ajouté la température P(I) après les concentrations initiales de méthane AA(I) et de chlore BB(I).

-d- Ecrire que la variable température P(I) était commune au programme principal et au sous-programme SPRK. On a donc ajouté P(5) dans le premier ordre COMMON. Ceci suppose qu'il n'y aura pas plus de 5 températures différentes.

Toutes les données numériques utilisées sont sur la figure IV.9

Les résultats obtenus sont les suivants :

Itération	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	O
1	0,2	0,2	0,2	0,2	500	500	500	500	4849,
2	0,220252	0,250108	0,128566	0,095179	441,887	389,207	460,038	172,910	3726,
3	0,323960	0,588266	0,037218	1,16458	249,180	165,930	379,367	317,046	892,0
4	0,561667	1,19522	0,232698	1,91429	83,206	243,92	405,67	697,652	6,5
5	0,606696	1,19197	0,302842	2,14766	100,703	249,138	495,138	936,771	1,44.
6	0,60580	1,19316	0,307397	2,21926	100,16	249,96	500,15	997,016	4,27.1
7	0,605449	1,19312	0,306889	2,22312	99,99	249,987	500,024	999,99	7,88.1
	0,605461	1,19314	0,306850	2,22316	100	250	500	1000	0

La dernière ligne contient les résultats exacts. La comparaison d
deux dernières lignes de ce tableau permet de conclure que la mét
converge rapidement donc que le programme est satisfaisant.

IV.3.2 Deshydrogénation du Benzène

IV.3.2.1 Exposé du problème

Le benzène, chauffé vers 700°C, produit du diphényl se
la réaction :

$$2\,C_6H_6 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\longrightarrow}} C_{12}H_{10} + H_2$$

Du triphényl est produit par une deuxième réaction :

$$C_6H_6 + C_{12}H_{10} \underset{k_4}{\overset{k_3}{\longrightarrow}} C_{18}H_{14} + H_2$$

A partir de données expérimentales fournies par HOUGEN et WATSON (Chemical Progress Principles - John Wiley - 1962 - Part 3 page 846) nous allons essayer de déterminer les constantes de vitesse de ces quatre réactions.

Les auteurs, par une méthode graphique, ont calculé les deux constantes de vitesse dans le sens gauche-droite.

Ces réactions ont été produites dans un tube de réaction alimenté par un courant de benzène préalablement chauffé. Les expériences ont eu lieu à 685°C. Les conditions expérimentales sont données par le débit de benzène, ou mieux, par la vitesse spatiale S. Cette grandeur, de dimension l'inverse d'un temps, est indépendante de toute autre unité. Elle est définie comme le volume d'alimentation, mesuré dans les conditions normales, par unité de temps et de volume de réacteur. Cette grandeur, caractéristique de toute opération en continu, fournit le temps de passage dans la cellule de réaction, donc les limites d'intégration des équations différentielles. Les résultats expérimentaux sont donnés sous la forme suivante :

1/s	n_{C6H6}	n_{C12H10}	n_{C18H14}	n_{H2}
0,03397	0,828	0,0738	0,00812	0,09
0,0584	0,704	0,113	0,02297	0,159
0,1024	0,622	0,1322	0,03815	0,2085
0,1355	0,565	0,140	0,0519	0,244
0,2037	0,499	0,1468	0,0691	0,2847
0,2374	0,482	0,1477	0,074	0,296
0,2706	0,470	0,1477	0,0781	0,304
1,0186	0,443	0,1476	0,087	0,322
2,035	0,443	0,1476	0,087	0,322

1/S temps de passage en minutes.

n moles par moles d'alimentation.

Nous possédons alors toutes les données nécessaires à la mise en oeuvre du programme.

IV.3.2.2. Mise en équation du problème

Soient à la concentration initiale de benzène

x la concentration de benzène consommé

y_1 la concentration du diphényl restant

y_2 la concentration de l'hydrogène restant

y_3 la concentration du triphényl restant

La conservation de la masse de carbone s'écrit :

$$18\ y_3 + 12\ y_1 + 6(a-x) = 6\ a$$

soit

$$x = 2\ y_1 + 3\ y_3$$

Les vitesses d'apparition du diphényl, de l'hydrogène et du triphényl s'écrivent :

$$\frac{dy_1}{dt} = k_1(a-x)^2 + k_4 y_2 y_3 - k_2 y_1 y_2 - k_3(a-x)y_1$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_1(a-x)^2 + k_3(a-x)y_1 - k_2 y_1 y_2 - k_4 y_2 y_3$$

$$\frac{dy_3}{dt} = k_3\ (a-x)y_1 - k_4 y_2 y_3$$

Ces quatre dernières relations vont nous servir à déterminer k_1, k_2, k_3, k_4.

IV.3.2.3. Mise en oeuvre du programme

Les modifications à apporter au programme général sont les suivantes :

-a- Ecrire l'équation de bilan et les trois équations différentielles

-b- Changer l'ordre de lecture des conditions expérimentales (alimentation). Soit :

READ(NA,4) (AA(I),I = 1,M2)

avec AA(I) concentration initiale de benzène

-c- Supprimer la variable BB qui ne sert pas ici.

L'opération la plus longue a consisté à perforer les données et à calculer le nombre d'intégrations que devait effectuer le sous-programme SPRK afin de se trouver le plus près possible des limites données par la vitesse spaciale. Nous avons choici un pas d'intégration unique (0,0005) et le maximum de l'erreur commise en s'arrêtant est de 0,00025. En effet en augmentant le temps chaque fois de 0,0005 on pourra s'arrêter à la borne à $\pm$ 0,00025 près, mais l'écart ne dépassera pas 0,00025. Ce pas a été choisi de façon à ne pas avoir un calcul trop long. Ici une itération dure 1,5 minute environ. Nous sommes partis de différents quatuors de valeurs de k. Voici un des résultats obtenus :

numéro itération	k_1	k_2	k_3	k_4	Φ
1	5,8	6,7	0,6	0,6	0,154
2	2,3578	11,4363	2,4294	8,5194	$2,23.10^{-2}$
3	2,9841	13,038	5,5259	16,218	$2,06.10^{-3}$
4	3,0943	13,1749	6,6966	15,974	$3,24.10^{-4}$
5	3,09893	13,2149	6,73565	15,8267	$3,19153.10^{-4}$
6	3,09893	13,2154	6,73565	15,8260	$3,19152.10^{-4}$

Par une méthode graphique on trouve $k_1 = 2,91$

$k_3 = 6,73$

L'écart est donc faible. La méthode graphique est basée sur la valeur de la constante d'équilibre calculée d'après le dernier résultat expérimental. Une importance prépondérante est donc donnée à ce résultat. Dans notre méthode tous les résultats expérimentaux jouent un rôle identique. Nous obtenons ainsi les constantes d'équilibre suivantes :

$$k_1/k_2 = 0,235 \qquad k_3/k_4 = 0,426$$

entre 0,242 et 0,428 dans l'autre méthode. L'écart est toujours faible.

```
      DIMENSION Z(5,20) ,BY(5),AK(5),AK0(5) ,CY(5)
      DIMENSION AK1(5),AK2(5),AK3(5),DY(5)
      WRITE (6,60)
    6 READ (5,1) M,L,DK,TD,H,KI
      READ (5,4) A,B,N,IP,AT0
      A=B/A
      T0=AT0
  440 IF(KI-1)  39,39,40
   40 K= KI*IP-1
      GO TO 41
   39 K=1
   41 DO 2 I=1,N
      READ (5,3) BY(I),AK(I)
      Z(I,K)  = BY(I)
      CY(I) =BY(I)
    2 WRITE (6,5) AK(I)
      DO 30 I1=1,N
   32 K2=K+IP-1
   29 J1=0
      T=T0
    9 J1=J1+1
      Y = Z(1,K)+2.*Z(2,K) +3.*Z(3,K)  +4.*Z(4,K)
      DY(1) = AK(1)*(A -Z(1,K)-Z(2,K)-Z(3,K)-Z(4,K))*(B-Y)
      DY(1) =DY(1) - AK(2)*Z(1,K)*( B-Y)
      DY(2)=AK(2)*Z(1,K)*(B-Y) -AK(3)*Z(2,K)*(B-Y)
      DY(3)= AK(3)*Z(2,K)*(B-Y) -AK(4)*Z(3,K)*(B-Y)
      DY(4) = AK(4)*Z(3,K)*(B-Y)
      GO TO (12,10,14,13) ,J1
   12 IF (M-L) 7,20,7
    7 DO 8  I=1,N
      AK0(I) =(H/2.)*DY(I)
    8 Z(I,K) = BY(I) + AK0(I)
      T=T0 +H/2.
      GO TO (9,10),J1
   10 DO 11 I=1,N
      AK1(I)=(H/2.)*DY(I)
   11 Z(I,K) = BY(I) + AK1(I)
      GO TO 9
   14 DO 15 I=1,N
      AK2(I)= H*DY(I)
   15 Z(I,K) = BY(I) + AK2(I)
      T=T0+H
      GO TO 9
   13 DO 17 I=1,N
      AK3(I)=(H/2.)*DY(I)
      BY(I)=BY(I) +(AK0(I)+2.*AK1(I)+AK2(I)+AK3(I))/3.
   17 Z(I,K) =BY(I)
      M=M+1
      T0=T0+H
      GO TO 29
   20 WRITE (6,19) T0,DK
      DO 18 I=1,N
   18 WRITE (6,16)  I,K,Z(I,K),I,AK(I)
      M=0
      IF(T0-TD) 7,50,50
   50 IF(K2) 21,6,21
   21 AK(I1) =AK(I1) +DK
      T0= AT0
      K=K+1
      DO 37 I=1,N
      Z(I,K) = CY(I)
   37 BY(I) = CY(I)
```

```
      IF(K-2) 30,32,31
   31 IF(K2-K)  36,29,29
   36 P=IP+1
      AK(I1)=AK(I1) - P*DK
      I2=I1+1
      IF(I2-N) 38,38,30
   38 AK(I2)=AK(I2)+DK
   30 CONTINUE
      GO TO 6
    1 FORMAT  ( I4,I4,2F6.3,F9.7,I2 )
    3 FORMAT (F9.5,F7.3 )
    4 FORMAT ( F6.3,F6.3, I2,I2, F5.2 )
    5 FORMAT (F8.3)
   16 FORMAT (1H ,2HZ(I3,2H, I3,2H)=F13.8,3X,2HK(I2,2H)=F8.3 )
   19 FORMAT (F12.6,3X,F7.3 )
   60 FORMAT (1H ,//,15X,15HPROGRAMME  SPRK //)
      STOP
      END
```

PAGE II

SPRK FORTRAN 1620 puis 7094

Figure IV.1

```
    DIMENSION Z(4,25),W(4,4),A(4,4),B(4),X(4),Y(4)
 46 FORMAT (15X,15HPROGRAMME  SPDP  )
    PRINT  46
 42  ACCEPT 39,N,N3,IP,DK ,M
    DO 109 I=1,N
    B(I)=0.
    X(I)=0.
    DO 109 J=1,N
109 A(I,J)=0.
    DO 60 L=1,M
    DO 50 J=1,N
    DO 50 I=1,N
 50 W(I,J) =0.
    DO 38 I= 1,N
    DO 38 J=1,N3
 38 READ 40,K1,K2,Z(K1,K2)
    J3=1
    J1=1
    K5=0
 36 DO 34 J=1,N
    K2=1
    Z(J,J3)=Z(J,1)
    J3=J3+IP
    S=Z(J,J3)
    DO 35 I=1,IP
    K= IP-I+1
    K2= -K2*K/I
    K4=K+K5*IP
    AK2=K2
 35 S=S+AK2*Z(J,K4)
    W(J,J1) = S/DK
 47 PUNCH 45, J,J1,W(J,J1)
 48 PRINT 41, J,J1,W(J,J1)
    IF (SENSE SWITCH 2) 42,34
 34 J3= J3-IP
    J3= J3+IP
    K5=K5+1
    J1=J1+1
    PRINT 44, L
    IF(J1-N) 36,36,66
 41 FORMAT(1HWI2,I2,3H=  F10.5)
 40 FORMAT   (I3,I3,F10.5)
 39 FORMAT (I2,I3,I2,F5.3,I4)
 44 FORMAT (I3)
 45 FORMAT (I3,I3,F10.5)
```


SPDP FORTRAN IBM 1620

Figure IV.2

```
 66 PRINT 106
106 FORMAT (15X,15HPROGRAMME  SPSL //)
    DO 104 I=1,N
104 READ 115, Y(I)
    READ 146, BB
    DO 101 I=1,N
    DO 102 J =I,N
    DO 102 K=1,N
    A(I,J) = A(I,J) + W(K,I)*W(K,J)
102 A(J,I) = A(I,J)
    DO 101 K=1,N
101 B(I)=B(I) +(Y(K)-Z(K,1))*W(K,I)
 60 CONTINUE
    DO 140 J=1,N
    PRINT 141, J, B(J)
    DO 140 I=1,N
140 PRINT 142, J,I, A(J,I)
141 FORMAT ( I3,3X,F10.5)
142 FORMAT ( I3,I3,3X, F10.3 )
    IF(SENSE SWITCH 3 )    42 ,144
144 N1=N-1
    DO 131 K=1,N1
    K2=K+1
    DO131 I=K2,N
    C=A(I,K)/A(K,K)
    B(I)=B(I)-C*B(K)
    DO 131 J=K2,N
131 A(I,J) =A(I,J)-C*A(K,J)
    DO 122 K=1,N
    L=N-K+1
    DO 121 I=L,N
121 X(L)=X(L) + A(L,I)*X(I)
122 X(L)= (B(L) - X(L))/A(L,L)
    DO 145 I=1,N
145 PRINT 120,I,X(I)
    GO TO 42
115 FORMAT (F10.5)
120 FORMAT (I3,3X,F10.5)
146 FORMAT ( F6.3 )
    END
```

PALEI

SPSL FORTRAN IBM 1620

Figure IV.3

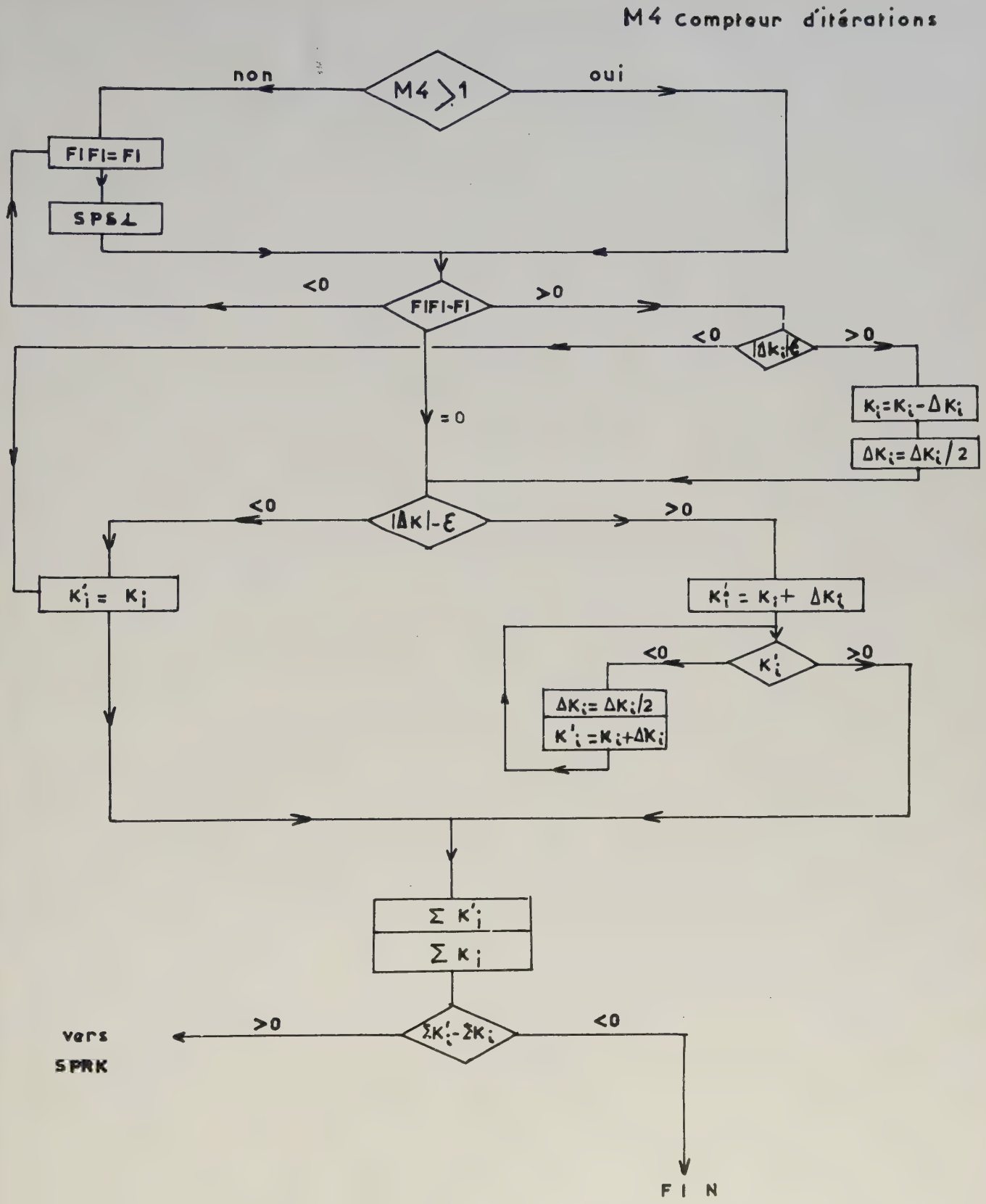

M4 compteur d'itérations
M4 > 1
non
oui
FIFI = FI
SPSL
FIFI-FI
<0
>0
|ΔKi|-ε
<0
>0
Ki = Ki - ΔKi
ΔKi = ΔKi / 2
= 0
|ΔK|-ε
<0
>0
K'i = Ki
K'i = Ki + ΔKi
K'i
<0
>0
ΔKi = ΔKi/2
K'i = Ki + ΔKi
Σ K'i
Σ Ki
ΣK'i - ΣKi
>0
<0
vers
SPRK
F I N

Figure IV.4

0005.91571950
0000.57062906
0000.00883851
0000.00026262
0001.77150321
0000.05101512
0000.00287452
011.84226703
0003.15225124
0000.12673319
0000.01014387
0013.29111003
0004.50875568
0000.22533489
0000.02276160
0014.22066783
0005.75632095
0000.33592528
0000.04014612
0014.82076549
0006.86704874
0000.45015785
0000.06112448
0015.20862960
0007.83922433
0000.56239479
0000.08440485
0015.45806694
0008.68241786
0000.66915804
0000.10882104
0015.61638069
0009.41030216
0000.76851397
0000.13342754
0015.71434783
0010.03726863
0000.85956972
0000.15751346
0015.77225971
0010.57691764
0000.94210410
0000.18057912
0015.80363368
0011.04147434
0001.01631128
0000.20229925
0015.81755065
0011.44163894
0001.08262884
0000.22248502
0015.82014751
0011.78664398
0001.14162313
0000.24104979
0015.81558227
0012.08439540
0001.19391715
0000.25798082
0015.80667209
0012.34163570
0001.24014389
0000.27331674
0015.79531955
0012.56410694
0001.28091812
0000.28713005
0015.78279972
0012.75669956
0001.31682050
0000.29951435
0015.76995468
0012.92357921
0001.34838891
0000.31057453
0015.75732803
0013.06830215
0001.37611532
0000.32042026
0015.74525928
0013.19390869
0001.40044474
0000.32916095
0015.73394489
0013.30299854
0001.42177712
0000.33690270
0015.72348880
0013.39780521
0001.44046998
0000.34374624
0015.71392631
0013.48024463
0001.45684134
0000.34978559
0015.70525169
0013.55196475
0001.47117316
0000.35510760

Données CAB 500

Figure IV.5

```
$IBFTC SPRK
      SUBROUTINE SPRK(U,T0)
      COMMON /P1/ AA(5),BB(5),AK(8),P(5)
      COMMON /P1/N,LL,H,M,L2
      DIMENSION AK1(4),AK2(4),AK3(4),DY(4),U(4),AK0(4)
      DIMENSION CK(5)
      DO 5 I=1,N
      I1=I+N
    5 CK(I)= EXP(AK(I) - AK(I1)/P(L2))
   29 J1=0
      T=T0
    9 J1=J1+1
      XX= U(1)+   U(2)+   U(3)+   U(4)
      YY= U(1)+2.*U(2)+3.*U(3)+4.*U(4)
      DY(1) = CK(1)*(AA(L2)-XX)*(BB(L2)-YY)-CK(2)*U(1)*(BB(L2)-YY)
      DY(2) = CK(2)*U(1)*(BB(L2)-YY)-CK(3)*U(2)*(BB(L2)-YY)
      DY(3) = CK(3)*U(2)*(BB(L2)-YY)-CK(4)*U(3)*(BB(L2)-YY)
      DY(4) = CK(4)*U(3)*(BB(L2)-YY)
      GO TO ( 12,10,14,13 ),J1
   12 IF (M-LL) 7,20,7
    7 DO 8 I=1,N
      AK0(I) = H/2.*DY(I)
    8 U(I)= U(I) + AK0(I)
      T=T0 +H/2.
      GO TO (9,10),J1
   10 DO 11 I=1,N
      AK1(I) =H/2.*DY(I)
   11 U(I)= U(I) + AK1(I) -AK0(I)
      GO TO 9
   14 DO 15 I=1,N
      AK2(I)= H*DY(I)
   15 U(I)= U(I) + AK2(I) - AK1(I)
      T=T0+H
      GO TO 9
   13 DO 17 I=1,N
      AK3(I) =H/2.*DY(I)
      U(I) = U(I) - AK2(I)
      U(I) = U(I) + (AK0(I) + AK1(I)*2. + AK2(I)+AK3(I))/3.
   17 CONTINUE
      M=M+1
      T0=T0+H
      GO TO 29
   20 CONTINUE
      M=0
      RETURN
      END
```


SPRK I.B.M. 7094

Figure IV.6

```
      FUNCTION SPDP(V)
      COMMON /P2/DK,IPF
      DIMENSION V(7)
      SPDP =0.
      F=1.
      DO 34 IP=1,IPF
      KU=1
      S= V(IP+1)
      DO 35 I2=1,IP
      K=IP-I2+1
      KU=-KU*K/I2
      UK=KU
   35 S= S +UK*V(K)
      PI=IP
      SPDP=SPDP + F*S/PI
      F=-F
      S=0.
   34 CONTINUE
      SPDP = SPDP/DK
      RETURN
      END
```


SPDP I.B.M. 7094

Figure IV.7

5.72400000	1.10000000
.60000000	.22000000
.00890000	15.90000000
.00024100	12.00000000
10.10600000	1.00000000
1.57000000	.20000000
.05500000	15.20000000
.00260000	11.20000000
11.00000000	1.20000000
3.40000000	.27000000
.11500000	15.40000000
.01000000	12.00000000
13.30000000	1.30000000
4.22000000	.25000000
.22000000	15.10000000
.02200000	13.00000000
15.61000000	1.30000000
6.15000000	.30000000
.36000000	15.20000000
.03700000	12.50000000
13.82000000	1.32000000
7.00000000	.30000000
.50000000	15.80000000
.05500000	13.00000000
16.31000000	1.35000000
7.20000000	.30000000
.53000000	15.60000000
.09000000	13.00000000
15.10000000	1.31000000
8.90000000	.30000000
.70000000	15.50000000
.11000000	13.20000000
15.20000000	1.40000000
9.20000000	.34000000
.80000000	16.00000000
.15000000	13.00000000
15.80000000	1.50000000
9.80000000	.35000000
1.00000000	15.20000000
.15000000	13.40000000
15.70000000	1.30000000
10.00000000	.30000000
.98000000	15.10000000
.17000000	13.20000000
16.30000000	1.50000000
11.50000000	.36000000
1.06000000	15.80000000
.20000000	14.00000000
15.80000000	1.40000000
11.60000000	.35000000

Données CAB 500 perturbées

Figure IV.8

```
0506
23  4  8  4 10   .0    .00001
50.    50.     500.
50.    50.     600.
50.    50.     700.
50.    50.     800.
    5.91571950     .57062906     .00883851     .00026262
    9.56030559    1.77150321     .05101512     .00287452
   11.84226703    3.15225124     .12673319     .01014387
   13.29111003    4.50875568     .22533489     .02276160
   14.22066783    5.75632095     .33592528     .04014612
   14.82076549    6.86704874     .45015785     .06112448
   15.20862960    7.83922433     .56239479     .08440485
   15.45806694    8.68241786     .66915804     .10882104
   15.61638069    9.41030216     .76851397     .13342754
   15.71434783   10.03726863     .85956972     .15751346
   15.77225971   10.57691764     .94210410     .18057912
   15.80363368   11.04147434    1.01631128     .20229925
   15.81755065   11.44163894    1.08262884     .22248502
   15.82014751   11.78664398    1.14162313     .24104979
   15.81558227   12.08439540    1.19391715     .25798082
   15.80667209   12.34163570    1.24014389     .27331674
   15.79531955   12.56410694    1.28091812     .28713005
   15.78279972   12.75669956    1.31682050     .29951435
   15.76995468   12.92357921    1.34838891     .31057453
   15.75732803   13.06830215    1.37611532     .32042026
   15.74525928   13.19390869    1.40044474     .32916095
   15.73394489   13.30299854    1.42177712     .3369027
   15.72348880   13.39780521    1.44046998     .34374624
    6.03926753     .63176494     .01142468     .00047422
    9.65843963    1.93547058     .06438193     .00506822
   11.86290359    3.40427851     .15658403     .01750109
   13.22416114    4.82028245     .27325794     .03850720
   14.07270526    6.10014247     .40072044     .06672558
   14.60379505    7.22154474     .52924722     .09998120
   14.93531894    8.18863201     .65276408     .13607755
   15.13991069    9.01589775     .76787841     .17315492
   15.26312923    9.72079944     .87298780     .20979362
   15.33399581   10.32051467     .96761631     .24499401
   15.37122720   10.83064270    1.05196213     .27810871
   15.38701152   11.26480770    1.12660133     .30876493
   15.38934040   11.63467693    1.19230055     .33679267
   15.38346862   11.95013332    1.24990093     .36216562
   15.37285327   12.21950912    1.30024874     .38495466
   15.35975456   12.44981002    1.34415519     .40529268
   15.34563732   12.64692974    1.38237571     .42334914
   15.33143138   12.81582736    1.41559970     .43931132
   15.31771087   12.96068286    1.44444799     .45337224
   15.30480575   13.08502864    1.46947455     .46572187
   15.29289436   13.19185352    1.49117016     .47654172
   15.28204631   13.28368854    1.50996720     .48600155
   15.27226829   13.36268711    1.52624511     .49425786
    6.12609910     .67890828     .01367908     .00072134
    9.72107887    2.05903959     .07557944     .00756188
0011.86529827    3.58996319     .18067264     .02566244
   13.16136169    5.04468870     .31059268     .05559361
   13.95134162    6.34220981     .44954556     .09500288
   14.43377494    7.46527290     .58698123     .14058914
   14.72650432    8.42287731     .71675360     .18921688
   14.90093898    9.23339653     .83575612     .23835952
   15.00113487    9.91716194     .94279992     .28618174
   15.05469226   10.49339103    1.03783345     .33146420
```

PAGE I

```
 15.07910442  10.97908973   1.12143635    .37347894
 15.08555603  11.38883399   1.19450616    .41186371
 15.08122920  11.73491287   1.25806891    .44651481
 15.07074451  12.02760696   1.31316971    .47750246
 15.05705928  12.27548313   1.36081111    .50500714
 15.04204559  12.48567390   1.40192246    .52927356
 15.02687168  12.66412353   1.43734538    .55057859
 15.01223468  12.81579208   1.46783173    .56920892
 14.99853229  12.94482707   1.49404585    .58544659
 14.98596191  13.05470275   1.51657009    .59956026
 14.97459888  13.14833641   1.53591322    .61180001
 14.96443462  13.22818470   1.55251693    .62239450
 14.95541858  13.29631805   1.56676375    .63155031
  6.19026660    .71625053    .01562335    .00098623
  9.76364135   2.15515923    .08490744    .01017518
 11.86002635   3.73181200    .20009252    .03404423
 13.10589694   5.21300792    .33976718    .07282777
 13.85175895   6.52036619    .48657187    .12306870
 14.29823684   7.64106464    .62950569    .18031631
 14.56282806   8.58812618    .76255416    .24053584
 14.71580028   9.38302612    .88297635    .30060374
 14.79994392  10.04832267    .99          .35834506
 14.84170341  10.60477066   1.08395743    .41238963
 14.85760498  11.07040596   1.16575145    .46198475
 14.85805130  11.46047306   1.23653602    .50682073
 14.84961318  11.78767967   1.29753458    .54688912
 14.83643150  12.06255626   1.34993875    .58237469
 14.82109642  12.29380321   1.39485812    .61357706
 14.80519866  12.48860740   1.43329703    .64085614
 14.78969001  12.65291595   1.46614873    .66459488
 14.77510643  12.79165744   1.49419856    .68517464
 14.76172256  12.90892887   1.51813066    .70296061
 14.74964714  13.00814056   1.53853785    .71829283
 14.73888492  13.09213638   1.55593144    .73148179
 14.72938251  13.16329860   1.57075119    .74280714
 14.72105026  13.22362422   1.58337461    .75251799
03  .04
  0   5  .0004
 .6058  E 00  .119316E 01  .307397E 00  .221926E 01
 .10016 E 03  .249966E 03  .500156E 03  .997016E 03
```

PAGE II

Données correspondant au cas de quatre équations et huit paramètres

Figure IV.9

Figure IV.10

```
$JOB            5623,500,11,15,9000,1,PROST
$EXECUTE        IBJOB
$IBJOB          GO
$IBFTC A        NODECK
      COMMON /P1/ AA(5),BB(5),AK(8),P(5)
      COMMON /P1/N,LL,H,M,L2
      COMMON /P2/DK,IPF
      DIMENSION FI(7,8),DFI(8),T(7),Z(4,9,7)
      DIMENSION Y(400),BK(8),A(8,8), B(8),X(8),W(4,8),ZZ(4)
      READ (5,602) NA,NB
      WRITE (NB,60)
      READ(NA,501) M1,M2,NP,N,M3,ATO,EPS
      JOU = NP*(NP+1)/2
      MU= M1*M2*N
      READ (NA,4) (AA(I),BB(I),P(I), I=1,M2)
      READ (NA,115) (Y(I), I=1,MU)
      READ(NA,601) IPF,DK
      READ (NA,600) M,LL,H
      JOB=0
  506 CONTINUE
      READ (NA,3) (AK(I),I=1,NP)
      N4= NP+1
      N5=IPF+1
      HL=LL
      M4=1
      FIFI=0.
  500 CONTINUE
      NU=0
      DO 51 I=1,N5
      DO 51 J=1,NP
   51 FI(I,J) = 0.
      WRITE (NB,156) M4
      DO 502 I=1,NP
      IF ( M4-1 ) 158,158,157
  157 AK(I)=BK(I)
  158 B(I) =0.
      DO 502 J=1,NP
  502 A(I,J)  =0.
      T2=ATO
      DO 444 L2=1,M2
      DO 200 I=1,N
      DO 200 K=1,N5
      DO 200 J=1,N4
  200 Z(I,J,K) =0.
      DO 444 L1=1,M1
      T1=T2
      DO 5 I=1,N
    5 ZZ(I) = Z(I,1,1)
      CALL SPRK(ZZ,T1)
      DO 6 I=1,N
    6 Z(I,1,1) = ZZ(I)
      DO 30 IR=1,IPF
      RI=IR
      DO 30 I1=1,NP
      AK(I1) = AK(I1) + DK*RI
      DO 7 I=1,N
    7 ZZ(I) = Z(I,I1+1,IR+1)
      T1=T2
      CALL SPRK(ZZ,T1)
      DO 8 I=1,N
    8 Z(I,I1+1,IR+1) = ZZ(I)
      AK(I1) = AK(I1) - DK*RI
```

```
 30 CONTINUE
    T2=T1
    DO 48 I1=1,NP
    DO 48 I   =   1,N
    Z(I,I1+1,1) = Z(I,1,1)
    DO 49 J =1,N5
 49 T(J) = Z(I,I1+1,J)
    W(I,I1) = SPDP(T)
 48 CONTINUE
    DO 101 I =1,NP
    DO 102 J=1,NP
    DO 102 K=1,N
102 A(I,J) = A(I,J) + W(K,I)*W(K,J)
    DO 101 K=1,N
    K1=K+NU
101 B(I)=B(I) + (Y(K1)- Z(K,1,1))*W(K,I)
    DO 47 I1=1,NP
    DO 47 I2=1,N5
    DO 47 I =1,N
    K2=I+NU
    FI(I2,I1) = FI(I2,I1) +(Z(I,I1+1,I2)-Y(K2))*(Z(I,I1+1,I2)-Y(K2))
 47 CONTINUE
    WRITE (NB,19) T2,DK,H,AA(L2),BB(L2),L1,L2
    WRITE (NB,16) (I,Z(I,1,1),I=1,N)
    NU=NU+N
444 CONTINUE
    WRITE (NB,41) ((I,J,W(I,J), I=1,N),J=1,NP)
    WRITE (NB,141) (I,B(I) , I=1,NP)
    WRITE (NB,142) ((I,J,A(I,J) ,I=1,NP),J=1,NP)
    DO 46 I=1,NP
    DO 251 J=1,N5
251 T(J) = FI(J,I)
    DFI(I) = SPDP(T)
 46 CONTINUE
    M5=M4-1
    WRITE (NB,154) M4, FI(1,1),M5,FIFI
    WRITE(NB,605) (I,DFI(I),I=1,NP)
    WRITE ( NB,18) (I,AK(I), I=1,NP)
    IF(M5) 153,153,155
153 FIFI= FI(1,1)
    N1=NP-1
    DO 140 I=1,NP
140 X(I) =0.
    DO 131 K=1,N1
    K2=K+1
    DO 131 I=K2,NP
    C=A(I,K)/A(K,K)
    B(I)=B(I) -C*B(K)
    DO 131 J=K2,NP
131 A(I,J)=A(I,J) -C*A(K,J)
    DO 122 K= 1,NP
    L=NP-K+1
    DO 121 I=L,NP
121 X(L)=X(L) + A(L,I)*X(I)
122 X(L) =(B(L)-X(L))/A(L,L)
    WRITE(NB,120)  (I,X(I),I,AK(I) , I=1,NP)
155 IF(M5) 152,152,161
161 IF (FI(1,1)-FIFI) 153,152,150
150 DO 151 I=1,NP
    AK(I)=AK(I)-X(I)
    X(I)=X(I)/2.
```

PAGE II

```
151 CONTINUE
152 CONTINUE
    JFU=0
    DO 503 I=1,NP
    IF(ABS(X(I)/AK(I))-EPS) 504,504,505
505 BK(I) = AK(I) + X(I)
    IF(BK(I)) 162,162,503
162 DO 165 NI=1,NP
    X(NI) = X(NI)/2.
165 BK(NI)= AK(NI) + X(NI)
    GO TO 505
504 JFU= JFU + I
503 CONTINUE
    M4 = M4+1
    IF (M4-M3)  507,507,506
507 IF (JFU-JOU) 500,508,508
508 WRITE (NB,603)
    GO TO 506
  3 FORMAT (4E13.6)
  4 FORMAT ( 2F6.3,F8.3)
 16 FORMAT  (4(3H Z(I2,7H,1,1)=  E14.8))
 18 FORMAT (4(3H K(I3,2H)=F12.6))
 19 FORMAT (1H ,/,4H TO=F13.6,F10.3,F10.7,2F9.3,2I4)
 41 FORMAT (4(2H W I2,I2,3H =  E13.6))
 60 FORMAT (//,20X,43HCAS DE QUATRE EQUATIONS ET HUIT PARAMETRES  ,//)
115 FORMAT (4F13.8)
120 FORMAT(3H DK I3,2H = F13.6,10X,3H AK I3,2H = F13.6)
141 FORMAT(     4 (5H  B(  I3,2H)= F15.8))
142 FORMAT(     4(5H  A(  I3,2H , I3,2H)= E15.8))
154 FORMAT(4H  FI I3,2H = E15.8,4H  FI I3,2H = E15.8)
156 FORMAT (1H ,//,21H      ITERATION  NO  I3)
501 FORMAT (4I2,I3,F5.2,F8.5)
600 FORMAT (2I4,F7.4)
601 FORMAT (I2,F6.3)
602 FORMAT (2I2)
603 FORMAT (17H  CALCUL  TERMINE  )
605 FORMAT (4(4H DFI I3,2H = F15.8))
    END
```

CHAPITRE V

C O N C L U S I O N

Notre but était donc, étant donné un schéma cinétique, de déterminer à l'aide d'un certain nombre de données expérimentales les caractéristiques de ce schéma : constantes de vitesse, facteurs d'Arrhénius, énergies d'activation.

Après avoir choisi une réaction, la chloration du méthane, nous avons essayé de trouver une méthode permettant d'arriver aux constantes de vitesse. Nous nous sommes alors trouvés devant le problème de l'intégration d'un système différentiel ; nous avons essayé de l'éviter, inspirés par divers auteurs. Les résultats que nous avons obtenus n'ont pas été jugés satisfaisants. De très gros moyens de calcul, une IBM 7094, ont alors été mis à notre disposition et nous avons pu reprendre le problème en bannissant toute idée de simplification.

A l'aide de techniques de calcul numérique telles que : méthode d'intégration pas par pas, calcul d'une différentielle ... nous avons mis au point une méthode permettant de calculer les paramètres les meilleurs possible connaissant le système différentiel qui les relie. La seule condition est de posséder un nombre suffisant de données expérimentales, ce qui n'est pas toujours le plus facile. Les paramètres obtenus sont optimum au sens des moindres carrés, c'est à dire que la somme des carrés des écarts entre la valeur expérimentale et la valeur calculée est minimum.

Le FORTRAN IV permet une programmation très souple. Si, par exemple, on savait intégrer le système différentiel, il suffirait de remplacer le sous-programme d'intégration par un sous programme "fonction calculée ". On peut faire varier le nombre d'équations, le nombre de paramètres, les intervalles d'intégration et adapter à chaque cas particulier les paramètres annexes tels que : pas d'intégration, précision, nombre de termes dans le calcul des différentielles ... Bref nous nous sommes efforcés de ne jamais

nous placer dans un cas particulier.

Les tests effectués ont d'autre part donné satisfaction. Nous pensons posséder là un outil utile à une personne possédant des résultats expérimentaux et cherchant des paramètres qui caractérisent les réactions étudiées. Il lui sera nécessaire de connaître un peu de programmation et d'avoir accès à une calculatrice.

Nous espérions pouvoir appliquer cette méthode à la chloration du méthane. Nous nous sommes heurtés à un problème d'analyse de gaz difficile (Cl_2+CH_4+ClH+CH_3Cl+CH_2Cl+$CHCl_3$+CCl_4) qui a retardé nos manipulations. Il a finalement été résolu mais nous n'avons pas eu le temps de réaliser un nombre suffisant d'expériences.

Il nous semble que cette quadruple substitution et les perspectives de réaction en chaine qu'elle offre serait un moyen intéressant d'utiliser ce programme.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R.N. PEASE, G.F. WALZ, J. Am. Chem. Soc. (1931), 53, 3730.

(2) R.M. FUOSS, J. Am. Chem. Soc. (1943), 65, 2406.

(3) H. PRITCHARD, J.B. PYKE, J. Am. Chem. Soc. (1954), 76, 1201.

(4) G. NATTA, E.J. MANTICA, Am. Chem. Soc. (1952), 74, 3152.

(5) H.B. HASS, E.T. MAC BEE, Ind. Eng. Chem. (1942), 34, 296.

(6) E. GORIN, C.M. FONTANA, Ind. Eng. Chem. (1948), 40, 2128.

(7) A.W. FRANCIS, E.E. REID, Ind. Eng. Chem. (1946), 38, 1194.

(8) P.R. JOHNSON, Ind. Eng. Chem. (1959), 51, 499.

(9) W. HIRSCHKIND, Ind. Eng. Chem. (1949), 41, 2749.

(10) E.T. MAC BEE, Ind. Eng. Chem. (1948), 40, 1611.

(11) H.P. MEISSNER, E.F. THODE, Ind. Eng. Chem. (1951), 43, 129.

(12) J.H. KNOX, R.L. NELSON, Trans. Faraday Soc. (1959), 55, 937.

(13) J.H. KNOX, Trans. Faraday Soc. (1962), 58, 275.

(14) P. GOLDFINGER, G. HUYBRECHTS, Trans. Faraday Soc. (1961), 57, 2210.

(15) M.J. WILSON, A.H. HOWLAND, Fuel. Juin (1949), 28, 127.

(16) M. GUILLOT, A. BERTON, Compt. Rend. (1960), 250, 1857.

(17) M. RITCHIE, J. Chem. Soc. (1950), 3583.

(18) J. MASON, T.S. WHEELER, J. Chem. Soc. (1931), 2282.

(19) G. NATTA, E. MANTICA, Gass. Chim. Ital. (1951), 81, 164.

(20) A. SCIPIONI, E. RAPISARDI, Chim. Ind. (Milan), (1961), 43, 1286.

(21) C. POTTER, W.C. MAC DONALD, Can. J. Research. (1947), 25, 415.

(22) J.H. KNOX, Chem. and Ind. (1955), 33, 1631.

(23) R.B. MAC MULLEN, Chem. Eng. Progr. (1948), 44, 183.

(24) F. RADCLIFFE, Chem. Eng. Progr. (1947), 43, 376.

(25) R.H. MAYOR, Ind. Petrole. (1958), 27, 50.

(26) L.F. HATCH, Petroleum Refiner. DEC. (1954), 33, 136.

(27) L.F. HATCH, Petroleum Refiner. NOV. (1957), 36, 228.

(28) H. STEGNER, K. MARCZEWSKA, Przemyal Chem. (1955), 34, 39.

(29) TADESKI, MASABUMI, KIYONARI, Kogyo Kagaku Zasshi. (1958), 61, 1231.

(30) F. HORN, U. TROLTENIER, Chem. Ingr. Techn. 34, 551, (1962).

(31) N.D. DEMINA, Vest. Tekhn. i Ekon. Inform. Nauchn. Issled. Inst. Tekhn. Ekon. Gos. Kom. Sov. Min. S.S.R. N° 2-42- (1961).

./.

(32) V.T. VDOVICHENKOV, Komplex Isspolsavan. Gorynch Gasov Ukrainy Akad. Nauk. U.S.S.R. (1960), 177/89.
(33) F. MARTIN, O. FUCH, Elektrochem. (1921), 27, 150.
(34) A.J. GARROS DA SILVA E PINTO, Tecnica (Lisbonne). 23/30 Oct. (1960).
(35) E. ECKLING, P. GOLDFINGER, G. HUYBRECHT, Ber. Deutsch. Chem. (1960), 93, 3014.
(36) E.W. RIBLETT, Brevet américain. 2334033. (1943).
(37) ROKA, Brevet anglais. 186270. (1921).
(38) W.E. VAUGHAN, F.F. RUST, J. Org. Chem. 6, 479/88 (1941).
(39) BOSWELL, Am. J. Research. (1929), 1, 240.
(40) Y.G. MAMEDIALEV, J. Applied Chem. U.S.S.R. (1939), 12, 1826.
(41) V. IONESCU, N. ANGHELESCU, Revista de chimie. (1957), 8, 745.
(42) Y.G. MAMEDIALEV, Doklady Akad. Nauk. S.S.R. (1958), 122, 817.
(43) BOESLER, J. Prakt. Chem. (1955), 4, 1, 305/17.
(44) H.O. PRITCHARD, J.B. PYKE, J. Am. Chem. Soc. (1955), 77, 2629.
(45) TAMURA, Rev. Phys. Chem. Japan. (1941), 15, 86.
(46) SCHUMACHER, WOLFF, Phys. Chem. (1934), B25, 161.
(47) ROWLINSON, Quart. Rev. (1954), 8, 168.
(48) T.I. PETERSON, Chem. Ing. Progr. 56, 109, (1960).
(49) N.L. CULL, H.H. BRENNER, Ind. Eng. Chem. 53, 833, (1961).
(50) D.W. MARQUARDT, Chem. Ing. Prog. 55, 65, (1959).
(51) G.E.P. BOX, G.A. COUTIE, Proc. Inst. of Elect. Engrs. 103 Part B (1956).
(52) S.I. NEUWIRTH, L.M. NAPHTALI, Chem. Eng. Prog. 53, 238, (1957).
(53) G.E.P. BOX International Statistic Institute Meetings STOCKHOLM August 10, 1957.
(54) G.E.P. BOX, W.G. HUNTER, Technometrics 4, 301, (1962)
(55) R.S. KOSHAL Journal of The Royal Statistical Society 96, 303, (1933).
(56) R.H. SNOW, R.E. PECK, C.G. VON FREDERSDORFF, A.I.Ch.E. Journal 5, 305, (1959).